

**Adsorption und Koadsorption in den Systemen
Eisen/Stickstoff, Wasserstoff, Deuterium
Massenspektren, Desorptionsspektren,
Isotopenmessungen und Widerstandsänderungen**

von
Dieter Borgmann
aus
Fürth/Bayern

1972

**Adsorption und Koadsorption in den Systemen
Eisen/Stickstoff, Wasserstoff, Deuterium
Massenspektren, Desorptionsspektren,
Isotopenmessungen und Widerstandsänderungen**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Dieter Borgmann

aus

Fürth/Bayern

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 28. November 1972

Dekan:	Prof. Dr. W. Heumann
Referent:	Prof. Dr. G. Wedler
Korreferent:	Prof. Dr. H. Göhr

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1970 bis Juli 1972 im Institut für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler ausgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. G. Wedler für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine wertvollen Ratschläge bei der experimentellen Durchführung und für seine Bemühungen bei der Deutung der Ergebnisse.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

Seite

Literaturverzeichnis	5
1. <u>Einleitung</u>	11
2. <u>Versuchsanordnung</u>	13
2.1. Die Ultrahochvakuumapparatur	13
2.2. Die Meßzelle	18
2.3. Elektrische Registriereinrichtungen	20
2.3.1. Widerstandsmessung	20
2.3.2. Temperaturmessung	20
2.3.3. Druckmessung	26
2.4. Das Quadrupolmassenspektrometer	26
2.4.1. Aufbau und Funktionsweise	26
2.4.2. Eichung des Massenfilters	27
3. <u>Versuchsdurchführung</u>	28
3.1. Erzeugen des Ultrahochvakuums	28
3.2. Aufdampfen und Tempern der Filme	30
3.3. Gasbelegung und Desorption	30
4. <u>Adsorption und Desorption im System Eisen / Stickstoff</u>	33
4.1. Änderung des elektrischen Widerstandes bei der Adsorption von Stickstoff	33
4.1.1. Meßergebnisse und Diskussion	33
4.2. Desorptionsspektren im System Eisen/Stickstoff	43
4.2.1. Meßergebnisse und Diskussion	43
4.3. Isotopenmessungen zur Klärung des Bindungszustandes des Stickstoffs an Eisen	55
4.3.1. Analyse des Isotopengemisches $^{28}\text{N}_2/^{30}\text{N}_2$	56
4.3.2. Meßergebnisse und Diskussion	59
5. <u>Adsorption und Desorption im System Eisen / Wasserstoff</u>	64
5.1. Änderung des elektrischen Widerstandes bei der Adsorption von Wasserstoff	64
5.1.1. Meßergebnisse und Diskussion	64

5.2.	Desorptionsspektren im System Eisen / Wasserstoff	69
5.2.1.	Meßergebnisse und Diskussion	69
6.	<u>Adsorption und Desorption von Stickstoff und Wasserstoff auf Duranglasoberflächen</u>	80
6.1.	Analyse eines bei Raumtemperatur in der Meßzelle vorhandenen Gasgemisches	80
6.2.	Austauschversuche mit Wasserstoff an mit Stickstoff vorbelegten Glaswänden bei 77 K	84
6.3.	Desorptionsspektren von Stickstoff und Wasserstoff auf Glas	87
7.	<u>Koadsorption von Stickstoff und Wasserstoff bzw. Deuterium auf Eisenfilmen</u>	91
7.1.	Adsorption von Wasserstoff bzw. Deuterium auf mit Stickstoff vorbelegten Eisenfilmen	91
7.1.1.	Änderung des elektrischen Widerstandes / Meßergebnisse	92
7.1.2.	Austausch von Stickstoff durch Wasserstoff auf Eisenfilmen bei 77 K / Meßergebnisse	97
7.1.3.	Desorptionsspektren im System Eisen / Stickstoff, Wasserstoff bzw. Deuterium / Meßergebnisse	99
7.1.4.	Diskussion der Meßergebnisse	101
7.2.	Adsorption von Stickstoff auf mit Wasserstoff vorbelegten Eisenfilmen	106
7.2.1.	Änderung des elektrischen Widerstandes / Meßergebnisse	106
7.2.2.	Austauschversuche von Wasserstoff durch Stickstoff auf Eisenfilmen bei 77 K / Meßergebnisse	110
7.2.3.	Desorptionsspektren im System Eisen / Wasserstoff, Stickstoff / Meßergebnisse	112
7.2.4.	Diskussion der Meßergebnisse	115
8.	<u>Zusammenfassung</u>	119

Literaturverzeichnis

- (1) M.I. Temkin u. V. Pyzhev,
Acta physicochim. URSS 12, 327 (1940).
- (2) J.T. Kummer u. P.H. Emmett,
J. chem. Physics 19, 289 (1951).
- (3) J.J.F. Scholten u. P. Zwietering,
Trans. Faraday Soc. 53, 1363 (1957).
- (4) Taylor u. Jungers,
J. Amer. Chem. Soc. 57, 660 (1953).
- (5) P. Mars, J.J.F. Scholten u. P. Zwietering in J.H. de Boer:
The Mechanism of Heterogeneous Catalysis, Elsevier,
Amsterdam-New York 1960.
- (6) S. Carra u. R. Ugo,
J. Catalysis 15, 435 (1969).
- (7) K. Tamaru,
Trans. Faraday Soc. 59, 979 (1963).
- (8) A. Ozaki, H.S. Taylor u. M. Boudart,
Proc. Roy. Soc. (London) A 258, 47 (1960).
- (9) R. Brill, E.L. Richter u. E. Ruch,
Angew. Chem. 79, 905 (1967).
- (10) W.A. Schmidt,
Angew. Chem. 80, 151 (1968).
- (11) R. Brill, P. Jiru u. G. Schulz,
Z. physik. Chem. (NF) 64, 215 (1969).
- (12) H. Kölbel, S. Sridhar u. K. Hammer,
Chemie-Ing.-Techn. 43, 1271 (1971).
- (13) R. Brill,
J. Catalysis 16, 16 (1970).
- (14) U. Richter,
Dissertation, TH Hannover 1963.
- (15) P.M. Gundry, J. Haber u. F.C. Tompkins,
J. Catalysis 1, 363 (1962).
- (16) V. Ponec u. Z. Knor,
J. Catalysis 10, 73 (1968).

- (17) A. Hermann,
Dissertation, TH Hannover 1960.
- (18) O. Beeck, W.A. Cole u. A. Wheeler,
Disc. Faraday Soc. 8, 314 (1950).
- (19) J. Bagg u. F.C. Tompkins,
Trans. Faraday Soc. 51, 1071 (1955).
- (20) O. Beeck,
Advances in Catalysis 2, 151 (1950).
- (21) K.P. Geuß,
persönl. Mitteilung.
- (22) V. Ponec,
in Adhesion und Adhesives, Vol. 2, Dekker, New York.
- (23) J. Bagg u. F.C. Tompkins,
Trans. Faraday Soc. 51, 1071 (1955).
- (24) G. Fisch,
unveröffentlicht.
- (25) H. Papp,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1969.
- (26) Chr. Wölfling,
Dissertation, TH Hannover 1967.
- (27) Landolt-Börnstein,
Zahlenwerte und Funktionen, Bd. IV, Teil 2 a,
Springer, Berlin 1963, S. 224.
- (28) W. Paul u. H. Steinwedel,
Z. Naturforschung 8a, 448 (1953).
- (29) W. Paul u. M. Raether,
Z. Physik 140, 262 (1955).
- (30) W. Paul, H.P. Reinhard u. U.v. Zahn,
Z. Physik 152, 143 (1958).
- (31) U. v. Zahn,
Z. Physik 168, 129 (1962).
- (32) C. Brunnée, L. Delgmann u. K. Kronenberger,
Vakuum-Technik 2, 35 (1964).
- (33) D. Borgmann,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1970.

- (34) R. Belcher u. C.L. Wilson:
New Methods of Analytical Chemistry, Chapman and Hall, London 1964, S. 270.
- (35) H. Wenzel,
Dissertation, TH Hannover 1968.
- (36) Landolt-Börnstein,
Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I, Teil 4, Springer, Berlin 1955, S. 531.
- (37) R. Suhrmann, U. Richter u. G. Wedler,
Naturwissenschaften 50, 641 (1963).
- (38) H. Papp,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1972.
- (39) G. Fisch,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1970.
- (40) G. Wedler, H. Reichenberger u. H. Wenzel,
Z. Naturforschung 26a, 1452 (1971).
- (41) P. Wißmann,
Z. physik. Chem. (NF) 71, 294 (1970).
- (42) G. Wedler u. P. Wißmann,
Surface Sci. 26, 389 (1971).
- (43) P. Wißmann,
Habilitation, Universität Erlangen-Nürnberg 1972.
- (44) G. Wedler u. M. Fouad,
Z. physik. Chem. (NF) 40, 12 (1964).
- (45) A.N. Gerritsen,
in Handbuch der Physik, Bd. XIX, Springer, Berlin 1956, S. 207.
- (46) J.M. Ziman:
Electrons and Phonons, Oxford 1960.
- (47) Landolt-Börnstein,
Zahlenwerte und Funktionen, Bd. II, Teil 6, Springer, Berlin 1959, S. 18.
- (48) K.L. Chopra:
Thin Film Phenomena, McGraw-Hill, New York 1969, S. 369.
- (49) G. Wedler, G. Fisch u. H. Papp,
Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 74, 186 (1970).

- (50) G. Wedler u. D. Borgmann,
Z. physik. Chem. (NF) 74, 64 (1971).
- (51) D.A. King,
Surface Sci. 9, 375 (1968).
- (52) G. Wedler u. P. Wißmann,
Z. Naturforschung 23a, 1537 (1968).
- (53) G. Wedler u. P. Wißmann,
Thin Solid Films 2, 391 (1968).
- (54) G. Wedler u. D. Borgmann,
Angew. Chem. 83, 584 (1971).
- (55) E.W. Müller,
J. Appl. Physics 26, 732 (1955).
- (56) E.L. Richter u. W.A. Schmidt,
Surface Sci. 15, 498 (1969).
- (57) H.J. Grabke,
Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 72, 533 (1968).
- (58) B.M.W. Trapnell,
Proc. Roy. Soc. (London) A 218, 566 (1953).
- (59) E. Greenhalgh, N. Slack u. B.M.W. Trapnell,
Trans. Faraday Soc. 52, 865 (1956).
- (60) D.A. King u. F.C. Tompkins,
Trans. Faraday Soc. 64, 496 (1968).
- (61) D.O. Hayward, D.A. King u. F.C. Tompkins,
Proc. Roy. Soc. (London) A 297, 305, 321 (1967).
- (62) R. Brill u. J. Kurzdin,
Colloques internationaux du centre national de la
recherche scientifique 187, 99 (1969).
- (63) R. Brill,
Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 75, 455 (1971).
- (64) E. Ruch:
Zehn Jahre Fonds d. Chem. Industrie, Düsseldorf 1960,
S. 163.
- (65) J.J.F. Scholten, P. Zwietering, J.A. Konvalinka u.
J.H. de Boer,
Trans. Faraday Soc. 55, 2166 (1959).

- (66) N. Takezawa u. P.H. Emmett,
J. Catalysis 11, 131 (1968).
- (67) N. Takezawa u. J. Toyoshima,
J. Catalysis 19, 271 (1970).
- (68) G. Schulz u. H. Schäfer,
Z. physik. Chem. (NF) 64, 333 (1969).
- (69) G. Santelmann,
Dissertation, TH Hannover 1968.
- (70) F.J. Bröcker,
Dissertation, TH Hannover 1967.
- (71) G. Wedler, H. Reichenberger u. H. Wenzel,
Z. Naturforschung 26a, 1452 (1971).
- (72) W.J. Sawtschenko u. G.K. Boreskow,
Kinetika i Kataliz 9, 143 (1968).
- (73) J. Völter,
Vortrag auf dem 4. Internationalen Katalysekongreß,
Moskau 1968.
- (74) D.O. Hayward, N. Taylor u. F.C. Tompkins,
Disc. Faraday Soc. 41, 75 (1966).
- (75) D.O. Hayward, D.A. King, N. Taylor u. F.C. Tompkins,
Suppl. Nuovo Cimento 5, 374 (1967).
- (76) M. Cukr, R. Merta, J. Adámek u. V. Ponec,
Collection Czechoslov. Chem. Commun. 30, 2682 (1965).
- (77) H. Kölbl, E. Schöttle u. H. Hammer,
Z. physik. Chem. (NF) 46, 88 (1965).
- (78) G. Wedler u. G. Fisch,
Ber. Bunsenges. Physik. Chem., im Druck.
- (79) H. Gentsch,
Z. physik. Chem. (NF) 24, 55 (1960).
- (80) F. Ricca u. R. Medana,
Ricerca Sci. 34, 617 (1964).
- (81) J.P. Hobson u. R.A. Armstrong,
J. Phys. Chem. 67, 2000 (1963).
- (82) J.H. de Boer u. J. van Steenis,
Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wet. B 55, 572 (1952).

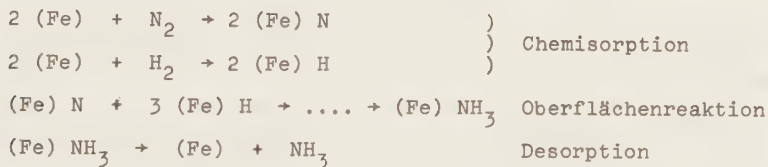
- (83) R. Suhrmann, J.M. Heras, L. Viscido de Heras u. G. Wedler,
Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 68, 990 (1964).
- (84) R. Suhrmann, J.M. Heras, L. Viscido de Heras u. G. Wedler,
Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 72, 854 (1968).
- (85) J.G. Little, C.M. Quinn u. M.W. Roberts,
J. Catalysis 3, 57 (1964).
- (86) G. Schroll,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1972.
- (87) Y. Mizushima,
Dissertation, TH Hannover 1958.
- (88) M. Fouad,
Dissertation, TH Hannover 1963.

1. Einleitung

Die Ammoniaksynthese ist heute einer der wichtigsten katalytischen Prozesse. Dabei wird zum Metall reduziertes Eisenoxid auf Al_2O_3 -, SiO_2 - oder ZrO_2 -Trägersubstanzen mit oft geringen Zusätzen an Alkalien wie K_2O oder CaO als Katalysator verwendet.

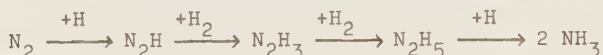
Trotz ihrer Bedeutung ist es bis heute nicht gelungen, den Mechanismus der Ammoniaksynthese widerspruchsfrei aufzuklären.

Temkin und Pyzhev (1) gingen schon 1940 von der Annahme aus, daß die Chemisorption des Stickstoffs der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sei. Kummer und Emmett (2) zeigten, daß die N_2 -Chemisorption dissoziativ verläuft und Scholten und Zwietering (3) erbrachten den Nachweis, daß die NH_3 -Bildungsgeschwindigkeit mit der N_2 -Chemisorptionsgeschwindigkeit übereinstimmt. Dagegen verläuft der H/D-Austausch zwischen NH_3 und Deuterium wesentlich rascher (4), weshalb folgendes Reaktionsschema aufgestellt wurde (5,6):



Zweifel am obigen Schema kamen auf, als Tamaru (7) fand, daß an einer mit chemisorbiertem Wasserstoff vorbelegten Eisenoberfläche eine bis zu zehnmal raschere N_2 -Chemisorption erfolgt, als bei unbelegter Oberfläche. Taylor et al. (8) hielten die Imin-Bildung auf Grund reaktionskinetischer Messungen für den langsamsten Teilschritt. Brill, Ruch und Schmidt (9,10,11) schließlich zeigten in neuerer Zeit durch feldelektronenmikroskopische Untersuchungen, Felddesorption und IR-Spektren, daß N_2H , N_2H_3 und N_2H_5 Zwischenprodukte bei der Ammoniakbildung sein mußten.

Auch Kölbel et al. (12) fand bei der Analyse desorbierender Gase von Eisenkatalysatoren instabile Adsorptionskomplexe der Form N_2H_2 . Diese Befunde deuten auf die von Brill (13) formulierte Reaktionskette hin:



Alle diese Untersuchungen haben die Kenntnisse über die Vorgänge an technischen Katalysatoren ungemein erweitert. Um die Primärschritte der Ammoniaksynthese zu erforschen, sollten sich jedoch besonders gut Untersuchungen an im Ultrahochvakuum aufgedampften Eisenfilmen eignen, da hierbei unter gut reproduzierbaren Bedingungen gearbeitet werden kann.

Zur Charakterisierung der zu untersuchenden Adsorptionssysteme wurden bisher Messungen des Oberflächenpotentials (14,15,16), des elektrischen Widerstandes (14,16,17) und der Adsorptionswärme (18-24) durchgeführt.

Ziel dieser Arbeit ist es, durch Messungen des elektrischen Widerstandes und Aufnahme thermischer Desorptionsspektren, Aussagen über Adsorptionzzustände des Stickstoffs und Wasserstoffs am Eisen zu machen. Isotopenaustauschmessungen und massenspektrometrische Untersuchungen sollen die Bindungsverhältnisse des Stickstoffs am Eisen, die Entstehung von Reaktionsprodukten und das Auftreten von Substitutionsreaktionen klären.

2. Versuchsanordnung

2.1. Die Ultrahochvakuum-Apparatur

Um hochreine Metallfilme herstellen zu können, ist ein Ultrahochvakuum von 2 bis $4 \cdot 10^{-10}$ Torr erforderlich. Diese Drucke kann man mit dem in Abb. 1 dargestellten Pumpstand erzeugen.

Die Apparatur ist in Ganzglasbauweise ohne Schliff- und Hahnverbindungen aus Duranglas 50 hergestellt und in einem Aluminiumkasten bis 400°C ausheizbar. Sämtliche Glas- und Metallteile, die sich außerhalb des Aluminiumkastens befinden und zum Hochvakuumteil gehören, können durch elektrisch heizbare Öfen oder Heizbänder auf die gleiche Temperatur gebracht werden.

Die Apparatur gliedert sich in den Vorvakuumteil (I) und den eigentlichen Ultrahochvakuumteil (II, III). Der Vorvakuumteil besteht aus der Quecksilber-Diffusionspumpe P_1 , dem Hahndreieck H, dem Vorvakuumkolben VV mit dem als Schaltrelais wirkenden Quecksilbermanometer M und dem Quecksilberglockenverschluß VG_1 . Der Vorvakuumteil kann durch eine Ölrotationspumpe entleert werden. Vorvakuum- und Ultrahochvakuumteil sind durch die Ventile V_1 und V_2 miteinander verbunden.

Der Ultrahochvakuumteil besteht aus Gasentwicklungs- und Gasdosierteil (II) und aus Meß- und Analysenteil (III), die durch die Ventile V_5 , V_6 , VG_3 , VG_4 , VG_5 und VG_7 voneinander zu trennen sind. Teil II setzt sich aus einer Ringleitung mit der Pumpe P_2 , den Ventilen V_3 und VG_2 , dem Pipettensystem zur Gasdosierung V_7 bis V_{11} , an das die Kolben K_1 und K_2 angeschlossen sind, und einem McLeod-Manometer McL_1 zusammen.

In die Ringleitung mündet über die Ventile V_4 und VG_6 der Gasentwicklungsteil. Durch das elektrisch heizbare Palladiumröhrchen Pd gelangt Wasserstoff bzw. Deuterium über die geöffneten Ventile VG_6 , V_4 , V_8 , V_9 und V_{11} in den Gasvorratskolben K_1 . In den Ampullen A_1

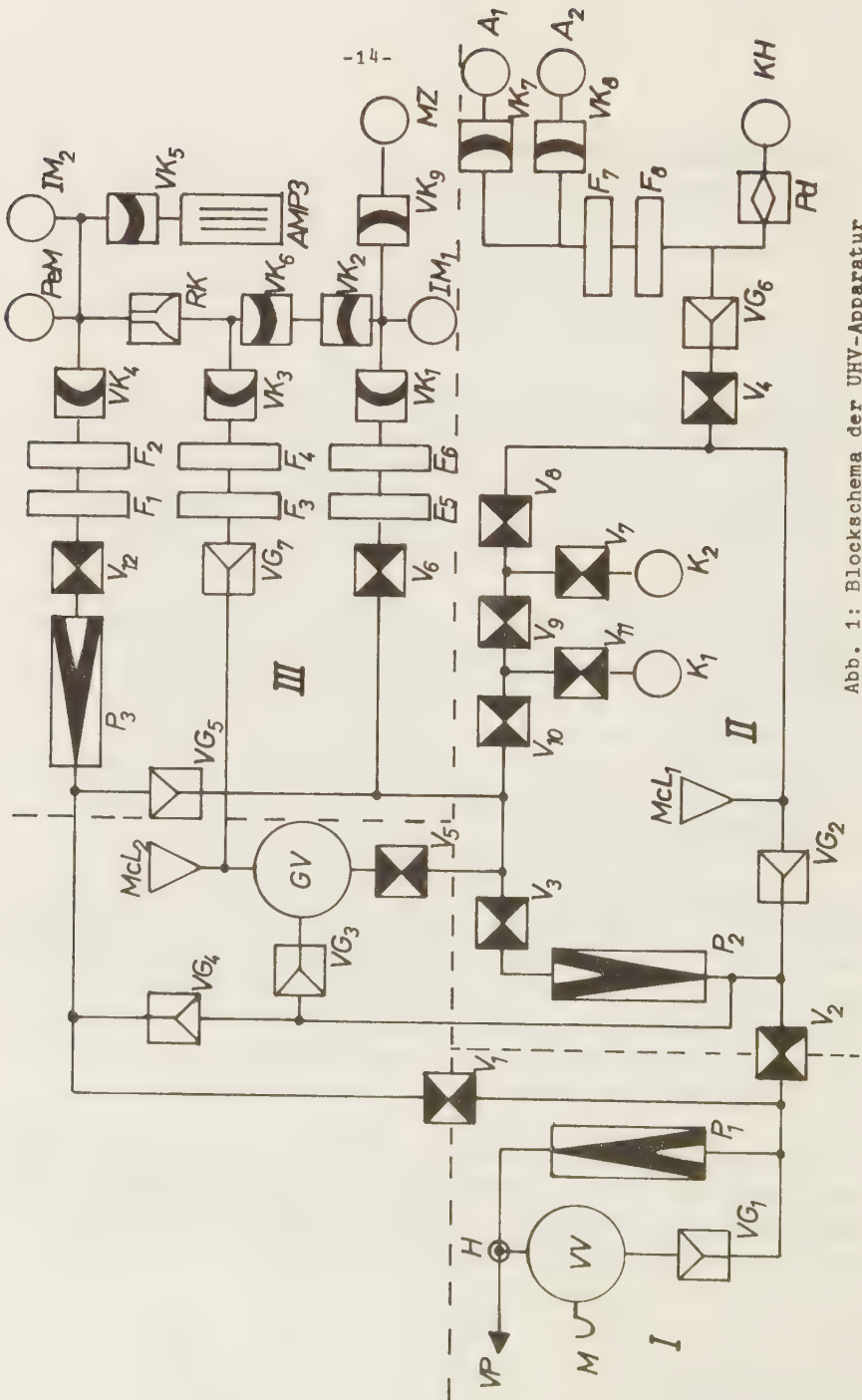


Abb. 1: Blockschema der UHV-Apparatur

Zeichenerklärung zum Blockschemata der Ultrahochvakuum-Apparatur

I	Vorvakuumkreis
II	Gasentwicklungs- und Gasdosierteil
III	Meß- und Analysenteil
A	Ampullen mit Natriumazid zum Entwickeln von Stickstoff
AMP 3	Atlas-Quadrupol-Massenspektrometer
F	Kühlfallen
GV	Gasvorratskolben
H	Hahndreieck
IM	Ionisationsmanometerröhre
K	Vorratskolben für Deuterium, Wasserstoff bzw. Stickstoff im Gasdosierteil
KH	Vorratsgefäß für Deuterium bzw. Wasserstoff im Gasentwicklungsteil
M	elektrisch geschaltetes Quecksilbermanometer
McL	McLeod-Manometer
MZ	Meßzelle
P	Quecksilberdiffusionspumpen
Pd	indirekt elektrisch heizbares Palladiumröhrchen
PeM	Penningmanometer
RK	Kugelschliff mit Druckreduzierkapillare
V	manometrischer Quecksilberverschluß
VG	wassergekühlter Quecksilberglockenverschluß
VK	polierter Kugelschliffverschluß
VP	Ölrotationsvorpumpe
VV	Vorvakuumkolben

und A_2 befindet sich Natriumazid bzw. mit ^{15}N angereichertes Natriumazid für Isotopenuntersuchungen. Die Ampullen sind elektrisch heizbar und über die Kugelschliffventile VK_7 und VK_8 vom übrigen Gasentwicklungsteil abtrennbar. In den Kühlfallen F_7 und F_8 werden bei der Stickstoffentwicklung entstehende Verunreinigungen wie Wasser und Spuren von Natrium, die bis hierher gelangen, kondensiert. Der entwickelte Stickstoff gelangt ab Ventil V_4 über die geöffneten Ventile V_8 und V_7 in den Vorratskolben K_2 . Mit Hilfe der Mischpipette V_7 , V_8 , V_9 bzw. V_9 , V_{10} und V_{11} lassen sich verschiedene Gasmengen und Gasarten wie Wasserstoff, Deuterium, Stickstoffisotopen der Massen 28 bzw. 30 in den Meßteil dosieren. Über das Ventil VG_2 kann man die Kolbeninhalte mit der Pumpe P_1 wieder abpumpen.

Der Meß- und Analysenteil (III) besitzt eine Ringleitung mit der Pumpe P_3 und den Ventilen VG_5 , V_6 , VK_1 , VK_2 , VK_6 , RK , VK_4 und V_{12} . Die Kühlfallen F_1 bis F_6 dienen zum Ausfrieren von Quecksilberdämpfen und Verunreinigungen. Die polierten Kugelschliffe VK_1 , VK_3 und VK_4 verhindern, daß beim Ausheizen der Kühlfallen die ausgefrorenen Verunreinigungen zum Massenfilter oder in die Meßzelle zurückdiffundieren.

Die Meßzelle MZ und das Massenfilter $AMP\ 3$ werden durch die beiden Kugelschliffe VK_2 und VK_6 voneinander getrennt. Das durch die beiden Ventile eingeschlossene Volumen beträgt etwa 1 % des Meßzellenvolumens und wird als Pipette benutzt. Es lassen sich hiermit Proben aus der Gasphase in der Meßzelle entnehmen und massenspektrometrisch untersuchen. Das Massenfilter arbeitet nur in einem Druckbereich unterhalb von $7 \cdot 10^{-5}$ Torr. Um Gase bei höheren Drucken analysieren zu können, wird ein Reduzierventil RK verwendet. Es besteht aus einem polierten Kugelschliff mit eingesetzter Kapillare, wie es bereits Papp (25) verwendete, und reduziert den Druck um den Faktor 10^4 . Der Kugelschliffverschluß VK_9 dient dazu, die Meßzelle bei Gasspülungen des Meßteils abhängen zu können. Das Ventil VK_5 ermöglicht bei geschlossenem Zustand ein Ausheizen der Apparatur bei kaltem Massenfilter, ohne daß Verunreinigungen zurückdiffundieren.

Die Druckmessung im Meß- und Analysenteil erfolgt mit Ionisationsmanometerröhren vom Typ Bayard-Alpert. An der Meßzelle befindet sich ein Gerät der Firma Leybold-Heraeus (IM 41), am Massenfilter ein Gerät der Firma Varian. Das Penningmanometer PeM dient zum automatischen Abschalten des Massenfilters bei Drucken größer als $7 \cdot 10^{-5}$ Torr.

Der Gasvorratskolben GV ist durch das Ventil VG₇ vom Meß- und Analysenteil und durch die Ventile VG₃ und V₅ vom Gasdosier- teil getrennt. Der Kolben dient zum Auffangen von Gasen aus der Meßzelle. Die Drucke in ihm werden mit dem McLeod-Manometer McL₂ gemessen.

Mit der geschilderten Apparatur lassen sich folgende Arbeits- gänge ausführen:

1. Die Erzeugung von Stickstoff bzw. Diffusion von Wasser- stoff oder Deuterium in den Gasentwicklungsteil.
2. Die Füllung der Kolben K₁ und K₂ mit den Gasen Stick- stoff und Wasserstoff bzw. Deuterium über die geöffneten Ventile VG₆, V₄, V₈, V₉ und V₁₁ bzw. V₇, bei geschlossenen Ventilen VG₂, V₁₀ und V₇ bzw. V₁₁ und V₉, je nachdem ob K₁ oder K₂ gefüllt werden soll.
3. Gasbelegung des in der Meßzelle MZ aufgedampften Metall- filmes durch Dosierung der Gase mit den Pipetten V₇, V₈, V₉ bzw. V₉, V₁₀ und V₁₁ über die Ventile V₆, VK₁ und VK₉, bei geschlossenen Ventilen V₃, V₅, VG₅ und VK₂.
4. Analyse der Gasphase in der Meßzelle durch Gasentnahme mit der Pipette aus den Kugelschliffventilen VK₂ und VK₆ und Weiterleitung der Gase ins Massenfilter bei geöffneten Ven- tilen RK und VK₅ und geschlossenen Ventilen VK₃ und VK₄.

5. Abpumpen der Gasphase über dem Film und der reversibel adsorbierten Gase aus der Meßzelle ohne Analyse direkt in den Gasvorratskolben GV über die Ventile VK_9 , VK_1 , V_6 , V_3 und VG_3 mit der Pumpe P_2 bei geschlossenen Ventilen VK_2 , VG_5 , V_{10} , V_5 , VG_2 , V_2 , VG_4 und VG_7 .
6. Abpumpen der Gasphase bei der thermischen Desorption aus der Meßzelle über das Massenfilter, bei gleichzeitiger Analyse, in den Gasvorratskolben GV. Das Gas wird durch die Pumpe P_3 durch die geöffneten Ventile VK_9 , VK_2 , VK_6 , RK , VK_5 , VK_4 , V_{12} , VG_5 und V_5 gepumpt, wobei die Ventile VK_1 , VK_3 , VG_4 , V_1 , V_6 , V_{10} , V_3 , VG_3 und VG_7 geschlossen bleiben.
7. Analyse der im Gasvorratskolben GV gesammelten Gase mit dem Massenfilter durch Expansion über die Ventile VG_7 , VK_3 , RK und VK_5 . Die Ventile V_5 , VG_3 , VK_6 und VK_4 müssen dabei geschlossen bleiben. Bei Drucken über $7 \cdot 10^{-5}$ Torr muß RK ebenfalls geschlossen sein.

2.2. Die Meßzelle

Abb. 2 zeigt einen Schnitt durch die aus einem 1-Liter-Kolben bestehende Meßzelle. Durch die beiden seitlichen Ansatzrohre gehen zweipolige Metалldurchführungen. Sie bestehen im Quetschfuß aus Wolfram von 1 mm Durchmesser, an die außerhalb der Zelle Nickeldrähte der gleichen Stärke angepunktet sind. In der Zelle sind an die Wolframdrahtenden 0,3 mm starke Platindrähte angepunktet. Auf die Zelleninnenwand sind zwei ringförmige Platinkontaktfolien (Außendurchmesser 16 mm, Innendurchmesser 10 mm, 0,05 mm Stärke) aufgeschmolzen, die über zwei 0,1 mm dicke Platindrähte mit den 0,3 mm starken Platindrahtzuführungen verschweißt sind. Zwischen diesen Folien wird der elektrische Widerstand der aufgedampften Metallfilme mit einer Wheatstone'schen Brücke gemessen. Wegen der doppelpoligen Ausführung ist es möglich, den reinen Zuleitungswiderstand experimentell zu bestimmen.

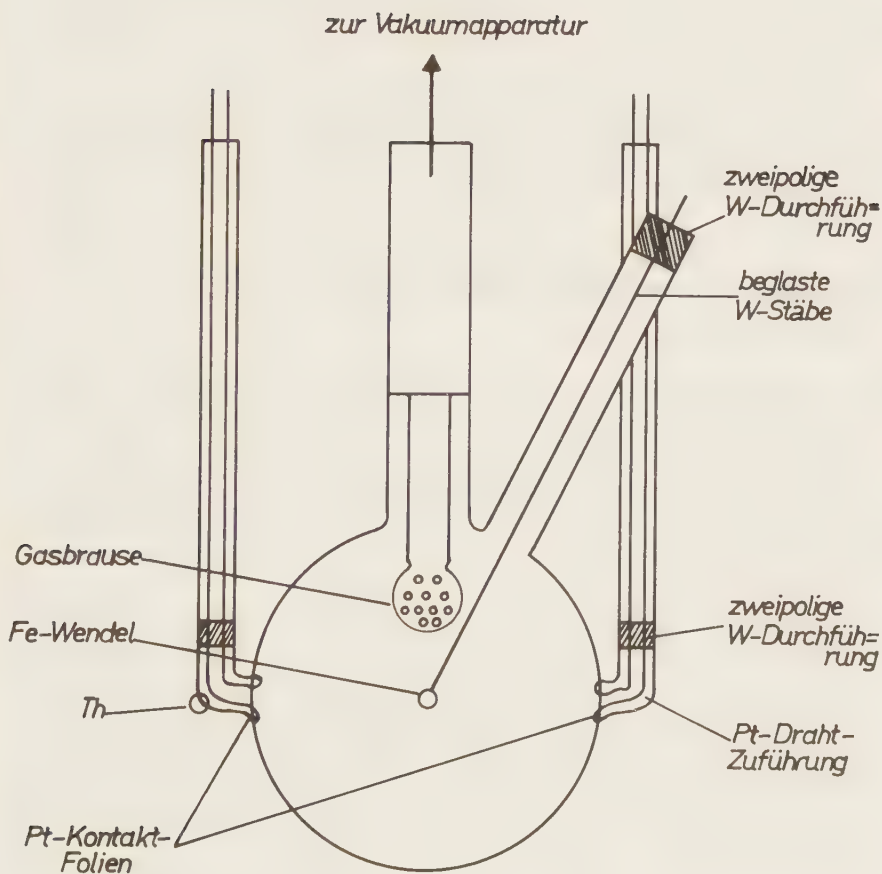


Abb. 2: Die Meßzelle

Durch einen schräg von oben kommenden Ansatz der Meßzelle reichen zwei im Zelleninnern vollständig beglaste Wolframstäbe von 1,5 mm Durchmesser. An die Enden ist eine Wendel aus spektralreinem Eisendraht (0,5 mm Durchmesser, von der Fa. Johnson, Matthey und Co.) mit einer Windung (ca. 4 mm Durchmesser) angepunktet. Über den zentralen Ansatz wird evakuiert und Gas über eine Gasbrause zugegeben. Die Brause dient dazu, eine möglichst gleichmäßige Verteilung der eindiffundierenden Teilchen auf dem Film zu erhalten. Die zu bedampfende Meßzellenoberfläche beträgt 515 cm^2 .

2.3. Elektrische Registriereinrichtungen

2.3.1. Widerstandsmessung

Der Widerstand der Filme zwischen den Platinkontaktfolien in der Meßzelle wird mit einer Wheatstone-Brücke der Firma Siemens gemessen. Die Zuleitungswiderstände lassen sich gesondert bestimmen und werden vom Gesamtwiderstand abgezogen. Die Brückenspannung wird mit einem Kompensationsschreiber der Firma Kipp und Zonen aufgezeichnet.

2.3.2. Temperaturmessung

Da eine genaue Temperaturmessung unerlässlich bei der Aufnahme der Desorptionsspektren ist, wurde diesem Problem besonderes Interesse entgegengebracht. Die Temperatur wird nach zwei verschiedenen Methoden gemessen, einmal mit Hilfe von Thermoelementen und zum anderen über den elektrischen Widerstand des aufgedampften Eisenfilms.

Die Thermoelemente bestehen aus Eisen- und Konstantandraht von 1 mm Durchmesser und sind auf beiden Seiten an der Außenwand der Meßzelle in Höhe der Platinkontaktfolien angebracht. Durch eine Serienschaltung wird eine gleichzeitige Mittelung der Temperatur

erreicht. Die zweite Lötstelle des Thermoelements taucht, um einen konstanten Bezugspunkt zu haben, in ein Eisbad. Die Thermospannung wird unmittelbar von einem Kompensationsschreiber mit automatischer Nullpunktsunterdrückung der Fa. Kipp und Zonen aufgezeichnet.

Bei der beschriebenen Anbringung der Thermoelemente wird praktisch die Temperatur der an der Zellenaußenwand befindlichen Luft gemessen. Das Ziel einer genauen Temperaturmessung ist es jedoch, die Verhältnisse so nahe wie möglich am Eisenfilm zu erfassen. Deshalb werden in einer anderen Ausführung die Kontaktstellen eines Thermodrahtes von 0,3 mm Durchmesser in die Glasoberfläche an der Biegung der seitlichen Glaszuführungen eingeschmolzen (Th in Abb. 2).

In Abb. 3 sind die an den zwei verschiedenen Meßstellen (angeklemmt bzw. eingeschmolzen) während einer Desorption aufgenommenen Temperaturen gegeneinander aufgetragen. Zu Beginn der Erwärmung eilt die mit dem dünneren, eingeschmolzenen Thermodraht gemessene Temperatur stark der mit dem stärkeren, angeklemmten Thermodraht gemessenen voraus. Die Ursachen sind im geringeren Drahtdurchmesser und der dadurch bedingten geringeren Trägheit gegenüber Temperaturveränderungen zu suchen. Zum anderen erwärmen sich die seitlichen Zuführungen auch wesentlich schneller als die kompaktere Zelle. Ein Anbringen der Kontakte direkt an der Zellenwand ist aus glasbläserischen Gründen nicht möglich. Weiterhin zeigt sich, daß schon eine geringfügige Veränderung der Glasseideisolierung an den Thermodrähten und der Anbringung eine Reproduzierbarkeit der Temperaturmessung fast unmöglich macht. Erst ab einer Temperatur von etwa 300 K zeigen die beiden verschiedenen Kontaktstellen gleiche Temperatur und gleichmäßige Erwärmung an.

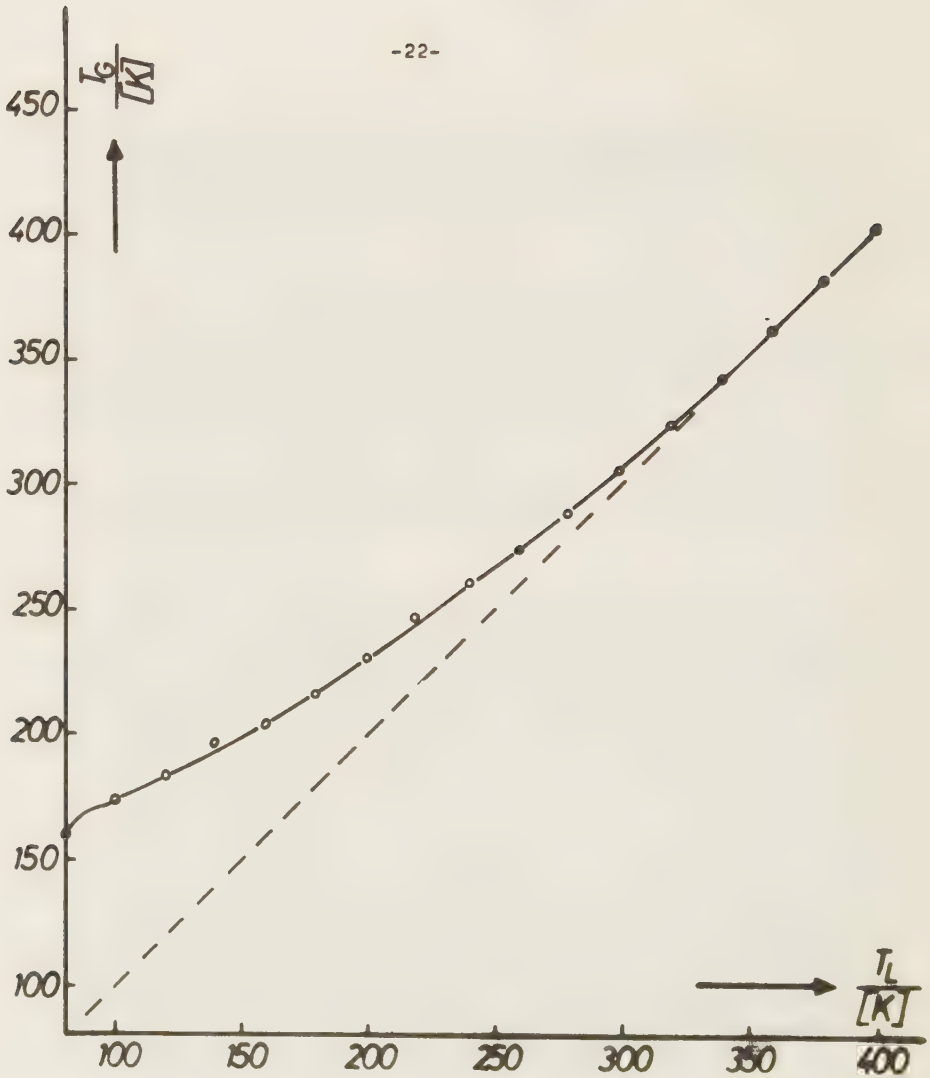


Abb. 3: Temperaturverlauf während einer Desorption, gemessen mit mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement (0,3 mm $\emptyset$), eingeschmolzen in die Meßzelle (T_G), aufgetragen gegen die Temperatur, die mit einem an die Meßzelle angeklebten Thermoelement (1 mm $\emptyset$) gemessen wurde (T_L).

Um den Temperaturverlauf von 77 K bis Raumtemperatur exakter bestimmen zu können, wird die Änderung des elektrischen Widerstandes des Eisenfilms während der Desorption mit einem Schreiber mit Nullpunktsunterdrückung der Firma Kipp und Zonen aufgezeichnet. Wölfling (26) zeigte an Nickelfilmen, daß der spezifische Widerstand fast linear mit der Meßtemperatur ansteigt, und daß verschiedene Temperungstemperaturen lediglich eine Parallelverschiebung der Widerstands-Temperatur-Kurven bewirken.

Bei der Messung an Eisenfilmen wurde nun so verfahren, daß vor jeder Desorption der elektrische Widerstand bei 77 K, bei Raumtemperatur und bei 373 K gemessen wurde. Abb. 4 zeigt die erhaltenen Kurven (1 und 2) für zwei hintereinander ausgeführte Eichungen. Die Parallelverschiebung erklärt sich durch eine weitere Austemperung des Films bei der Desorption. Der Widerstand sinkt dabei, da sich der Ordnungsgrad des Films erhöht.

Kurve 3 zeigt die Veränderung des spezifischen Widerstands in Abhängigkeit von der Temperatur beim kompakten Eisen (27). Man sieht, daß die Temperungstemperatur des Films von 373 K noch viel zu niedrig ist, um die ρ_0 -Werte des kompakten Eisens zu erreichen.

In Abb. 5 ist der Temperaturverlauf, wie er während einer Desorption mit dem 1 mm starken Thermodraht gemessen wurde (T_L), aufgetragen gegen den, der über den Widerstand des Eisenfilms bestimmt wurde (T_W). Bis etwa 130 K ist ein Vorausschlagen der Temperatur in der Meßzelle zu beobachten. Dies erklärt sich dadurch, daß an der Isolation des Thermodrahtes, beim Wegziehen des Dewargefäßes, einige Tropfen flüssigen Stickstoffs hängenbleiben und dadurch, gegenüber der Meßzelle, eine längere Kühlung bewirken. Beim weiteren Aufheizen bis etwa 350 K, das in etwa 5 Minuten geschieht, bleibt dann jedoch die Temperatur des Eisenfilmes im Innern der Zelle deutlich hinter der des außen angebrachten Thermoelements zurück. Ab etwa 350 K geht die Aufheizung so langsam vor sich, daß sich kein größerer Temperaturgradient zwischen den beiden Meßstellen mehr ausbildet.



Abb. 4: Verlauf des spezifischen Widerstandes eines bei 373 K getemperten Eisensfilms bei zwei aufeinanderfolgenden Desorptionen in Abhängigkeit von der Temperatur

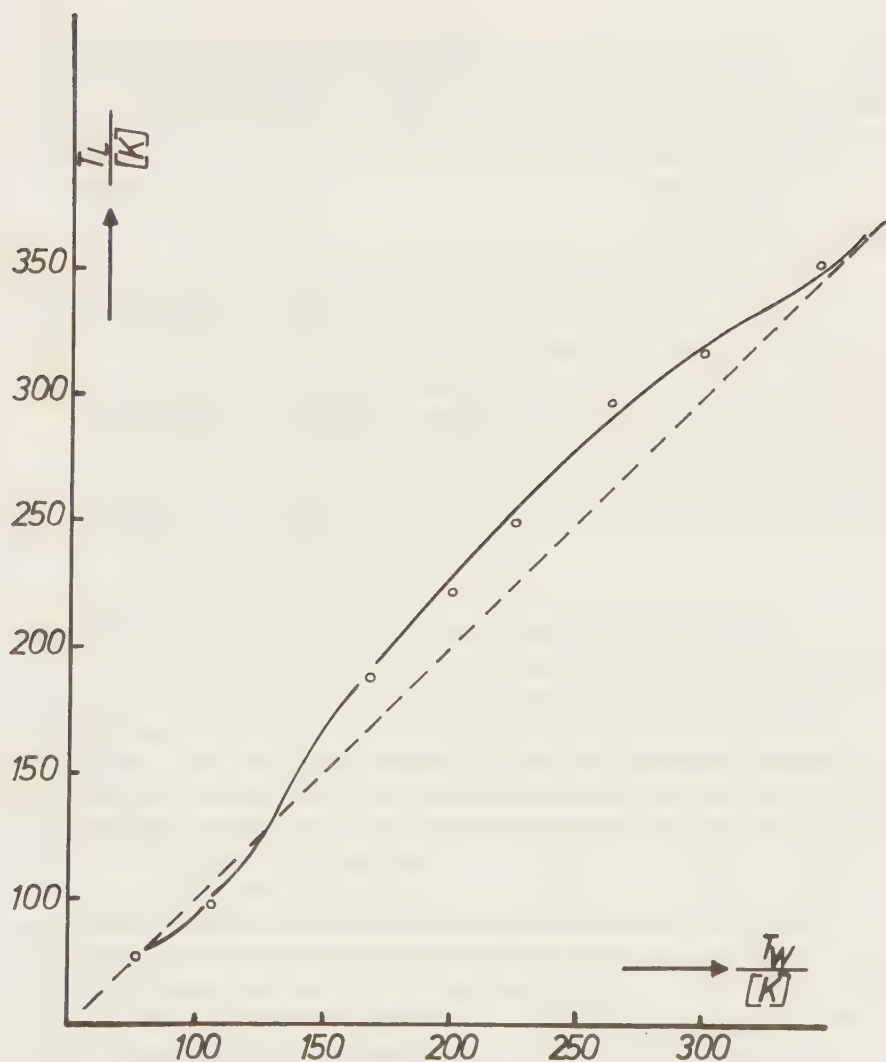


Abb. 5: Temperaturverlauf während einer Desorption, gemessen mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement (1 mm Ø) (T_L) aufgetragen gegen die Temperatur (T_W), ermittelt über den Widerstand des Films.

Da die Temperaturbestimmung über die Widerstandsänderung des Metallfilms direkt am Ort der Desorption erfolgt und meßtechnisch möglich ist, dürfte sie für Desorptionsmessungen optimal sein.

2.3.3. Druckmessung

Zur Druckmessung im Zellenteil dient das Ionisationsmanometer IM 41 der Fa. Leybold, mit dem über einen Schreiber der Fa. Siemens die zeitlichen Druckänderungen während der Desorption aufgezeichnet werden. Durch Betreiben der thoriierten Kathode mit 0.1 A Emissionsstrom, wird die Pumpgeschwindigkeit dieses Manometers weitgehend vermindert. Im Analysenteil kann der Druck mit einem Ionisationsmanometer der Fa. Varian unmittelbar am Massenfilter bestimmt werden. Zur Druckmessung im Gasentwicklungsteil und im Gasvorratskolben dienen zwei McLeod-Manometer.

2.4. Das Quadrupolmassenspektrometer

2.4.1. Aufbau und Funktionsweise

Zur Partialdruckanalyse wird das Quadrupol-Hochfrequenz-Massenspektrometer (Massenfilter) AMP 3 der Fa. Atlas MAT GmbH. verwendet. Die Meßröhre besteht aus Stahl und ist über einen Metallbalg an die Ultrahochvakuum-Apparatur angeflanscht. Das System ist mit einem Heizband auf 400 °C ausheizbar.

Das Massenfilter arbeitet nach dem Prinzip der Ionentrennung durch Schwingungen in einem hochfrequenten elektrischen Quadrupolfeld (28,29,30,31,32). In der als Eintauchsystem ausgebildeten Ionenquelle erfolgt die Ionisierung durch einen Elektronenstrahl. Ein System von Elektroden sorgt für die Bündelung des Strahls. Die entstehenden Ionen werden in einem Quadrupolfeld, das durch vier zylindrische Stabelektroden erzeugt wird,

ausgefiltert, so daß bei einer vorgegebenen Gleichspannung U und einer überlagerten hochfrequenten Wechselspannung V nur Ionen eines bestimmten e/m -Verhältnisses auf den Sekundärelektronenvervielfacher treffen. Die Ionen aller anderen Massenzahlen vollführen instabile Schwingungen mit rasch wachsender Amplitude und werden im Vierpolfeld von den Stabelektroden ausgefiltert.

Das Massenspektrum kann von einem Oszillograph der Fa. Hewlett Packard oder von einem Kompensationsschreiber der Fa. Siemens & Halske registriert werden. Mit Hilfe der Bedienungselemente kann das Massenfilter entweder auf eine Massenzahl fest eingestellt werden, oder es läßt sich ein automatischer Massendurchlauf einschalten. Außerdem kann aus dem gesamten Massenbereich von Massenzahl 1 bis 200 ein beliebiger Teilbereich herausgegriffen werden.

2.4.2. Eichung des Massenfilters

Um quantitative Aussagen über die Zusammensetzung auftretender Gasgemische machen zu können, muß das Massenfilter über Kompensationsschreiber bzw. Oszillograph für jede bei der Messung auftretende Masse geeicht werden. Die Peakhöhe einer Massenzahl ist vom Auflösungsvermögen, von der Ionenbremsspannung, vom Elektronenstrom, von der Fokussierung, von der SEV-Einstellung, von der Ionisierungswahrscheinlichkeit und der Größe der Massenzahl abhängig. Bei konstanten Einstellungen der oben genannten Betriebsgrößen werden Eichmessungen für die Gase Stickstoff, Wasserstoff, Deuterium, Methan und Argon durchgeführt. Wasserstoff und Deuterium werden über das Palladiumröhrchen im Gasentwicklungsteil eingeschleust, Stickstoff wird in der mit Natriumazid gefüllten Ampulle A_1 entwickelt und die anderen Gase werden Gasflaschen entnommen und über das Hahndreieck H der Apparatur zugeführt. Der Vorgang der Eichung im einzelnen ist bereits in einer früheren Arbeit (33) ausführlich beschrieben.

Abb. 6 zeigt als Beispiel die Eichkurven von Wasserstoff und Stickstoff. Der Partialdruck, gemessen mit dem Ionisationsmanometer IM₁, ist gegen die relative Paekhöhe h in Skalenteilen aufgetragen. Für die Registrierung von h wird der Kompensations-schreiber von Siemens & Halske verwendet. Der SEV ist bei sämtlichen Messungen auf eine Empfindlichkeit von 500 Skalenteilen eingestellt. Die Partial- und Gesamtdrucke sind in Stickstoff-äquivalenten angegeben.

3. Versuchsdurchführung

3.1. Erzeugen des Ultrahochvakuaums

Als erster Arbeitsgang muß die in der Meßzelle befindliche Eisenwendel eine Stunde lang in einer Wasserstoffatmosphäre von etwa 20 Torr, die man über das Palladiumröhrchen in die Zelle diffundieren läßt, geglüht werden, um Reste von Oxid zu reduzieren (14). Das für die Messung erforderliche Vakuum von etwa $2 \cdot 10^{-10}$ Torr erreicht man durch Evakuieren der Apparatur bei 300 bis 400 °C. Damit die Verunreinigungen aus den Metallteilen des Massenfilters nicht in den Meßteil gelangen, wird der Kugelschliffverschluß VK₂ geschlossen. Bei heißer Apparatur werden, bei teilweise eingekühlten Kühlfallen F₁, F₃ und F₅, die Metallteile der Ionisationsmanometerröhren durch Glühen und Elektronenbombardement gereinigt. Die mit dunkler Rotglut glühende Eisenwendel in der Meßzelle wird mehrmals kurzzeitig über die Aufdampfstromstärke geglüht, bis keine merklichen Druckstöße mehr auftreten. Die in den eingekühlten Kühlfallen adsorbierten Restgase werden, nach Schließen der Kugelschliffventile VK₁, VK₃ und VK₄, durch Ausheizen desorbiert, und durch neuerliches Einkühlen kann ein weiterer Reinigungszyklus beginnen. Nach vier Tagen erhält man im Regelfall bei heißer Apparatur im Meßteil ein Vakuum von etwa $2 \cdot 10^{-7}$ Torr und im Analysenteil etwa $5 \cdot 10^{-6}$ Torr. Nach Abkühlen der Apparatur erreicht man im Analysenteil einen Druck von $1 \cdot 10^{-9}$ Torr und im Meßteil einen Druck von $2 - 3 \cdot 10^{-10}$ Torr,

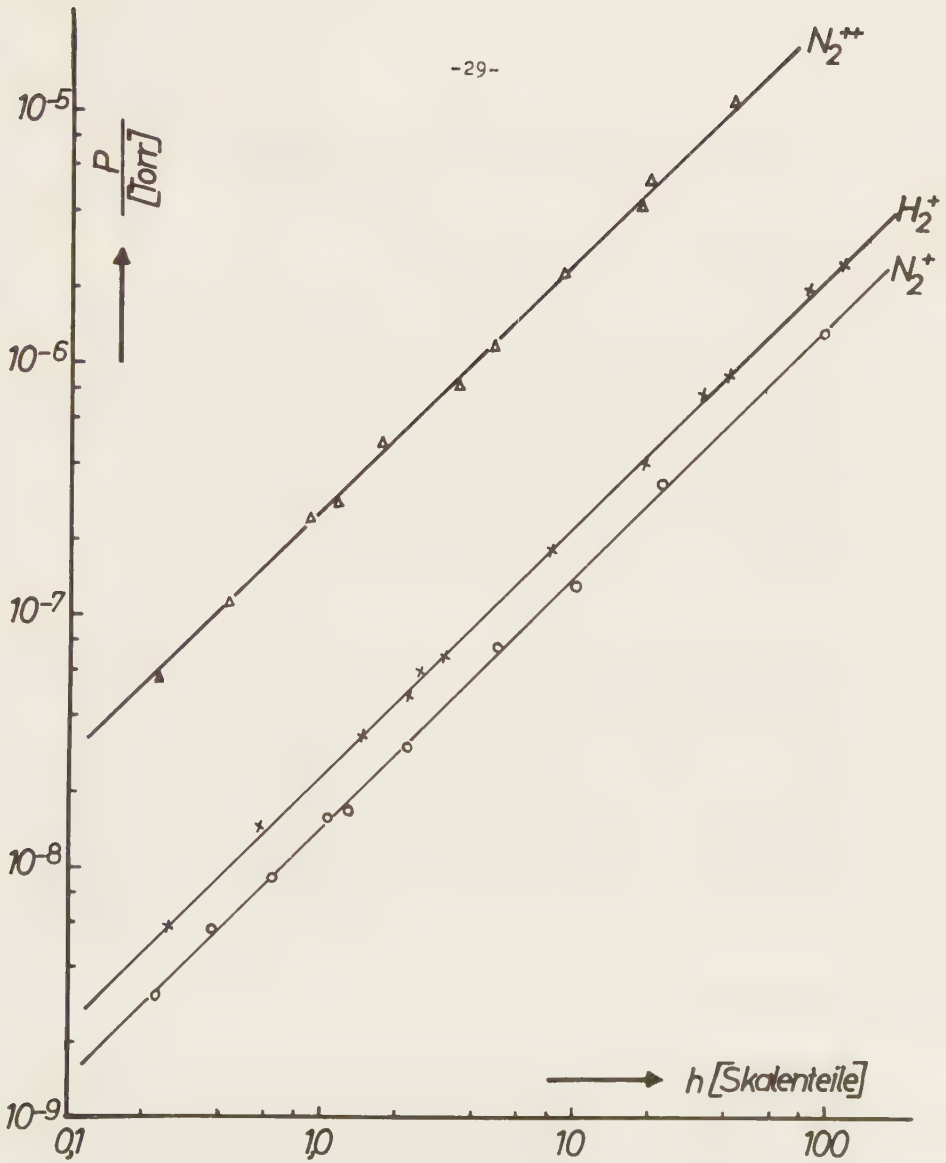


Abb. 6: Eichkurven für Wasserstoff und Stickstoff
(Massenzahlen 2 = H_2^+ , 14 = N_2^{++} , 28 = N_2^+)

der selbst bei stationärem Betrieb, also bei abgehängten Pumpen, nach einer Stunde etwa $1 \cdot 10^{-9}$ Torr beträgt.

3.2. Aufdampfen und Tempern der Filme

Zum Aufdampfen des Eisenfilms wird die Meßzelle mit flüssigem Stickstoff eingekühlt. Der Druck beträgt jetzt $1,5 \cdot 10^{-10}$ Torr. Über einen Stromkonstanter wird die Heizstromstärke so einreguliert, daß der Film mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 Å/min aufwächst. Mit einer Einknopfmeßbrücke der Fa. Siemens & Halske wird der Widerstand der ungetemperten Filme gemessen. Abb. 7 zeigt den Widerstand in Abhängigkeit von der Schichtdicke der Eisenfilme. Es werden Eisenfilme im Bereich von 60 bis 260 Å aufgedampft.

Beim anschließenden Erwärmen des Films werden Druck und Temperatur aufgezeichnet. Die desorbierten Gasmengen erreichen in der Mehrzahl einen Druckpeak im 10^{-9} Torr-Bereich. Die Gase werden im Gasvorratskolben aufgefangen und anschließend massenspektrometrisch analysiert. Den Hauptanteil der desorbierten Gase stellt Stickstoff mit etwa 80 %, der Rest setzt sich aus Argon, Helium und Wasserstoff zusammen. Die Filme werden bei 373 K etwa eine Stunde getempert, um sie in einen geordneteren Zustand zu bringen, der sich durch einen zeitlich konstanten Widerstand auszeichnet.

3.3. Gasbelegung und Desorption

Die Belegung der Eisenfilme mit Stickstoff und Wasserstoff bzw. Deuterium erfolgt bei allen Messungen bei 77 K. Nach jeder Gaszugabe, die dosiert aus dem Pipettensystem V_7 , V_8 , V_9 bzw. V_9 , V_{10} , V_{11} geschieht, werden der Widerstand des Films gemessen, die überstehende Gasphase über die Kugelschliffpipetten VK_2 und VK_6 massenspektrometrisch analysiert und der Gleichgewichtsdruck in der Zelle durch kurzfristiges Einschalten des Ionisationsmanometers gemessen.

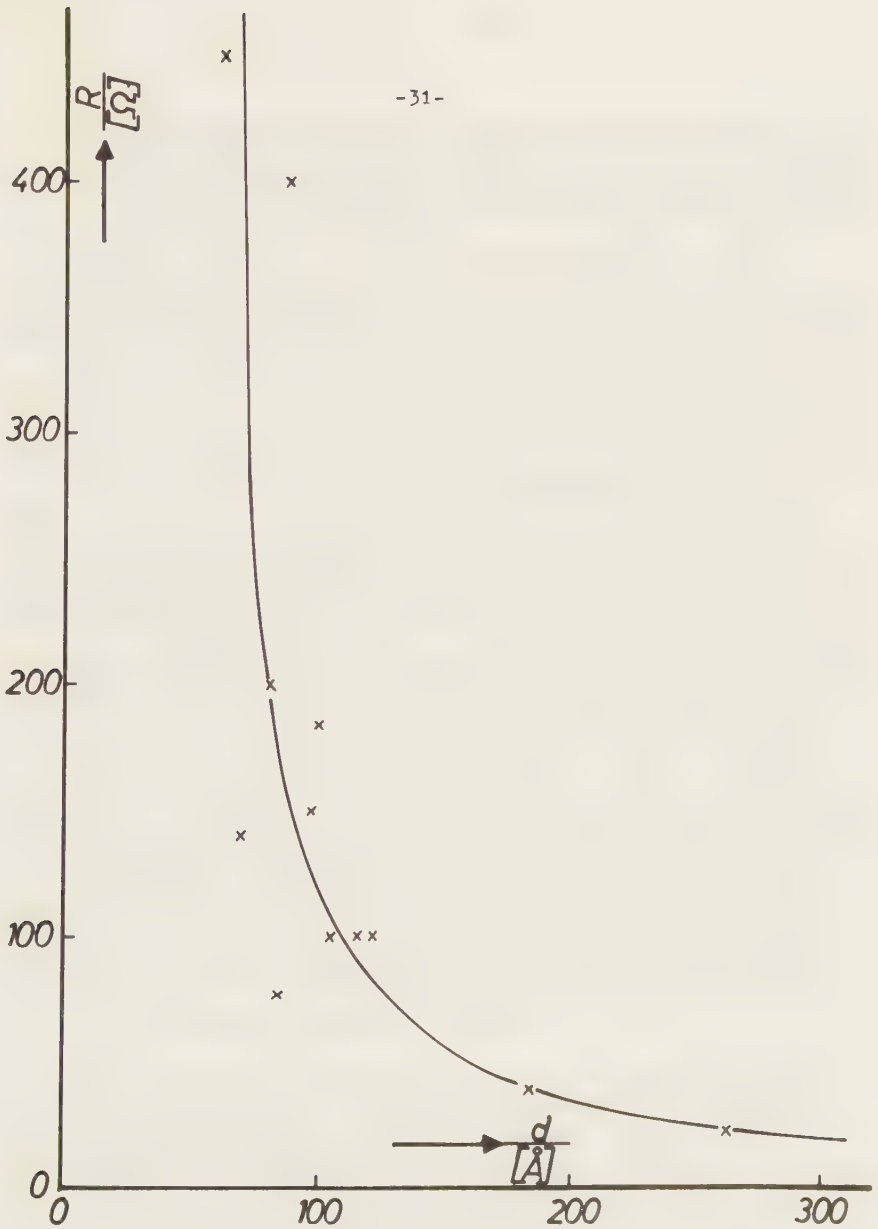


Abb. 7: Abhängigkeit des Widerstandes der ungetemperten Eisenfilme von der Schichtdicke

Tritt keine merkliche Adsorption mehr auf, wird die überstehende Gasphase in den Vorratskolben GV gepumpt. Die abgepumpte Menge wird mit einem McLeod-Manometer bestimmt.

Anschließend wird thermisch desorbiert. Die Erwärmung von 77 K bis etwa 450 K dauert etwa 15 Minuten. Während des Desorptionsvorganges wird die Temperatur des Eisen-Konstantan-Thermoelementes aufgezeichnet, die Widerstandsänderung des Eisenfilms und der Gleichgewichtsdruck der Gasphase in der Meßzelle registriert. Das Ionisationsmanometer wird bei allen Messungen mit kleinstem Emissionsstrom betrieben, um eine Verfälschung der Meßwerte durch des- sen Pumpwirkung zu vermeiden.

Die desorbierenden Gasmengen werden über das Massenfilter in den Gasvorratskolben GV gepumpt. Die kontinuierliche Anzeige der Zusammensetzung der Gasphase erfolgt über einen Oszillographen. Mit einer automatischen Registriereinrichtung der Fa. Robot lassen sich bis zu 60 photographische Aufnahmen in der Minute von den sich ändernden Massenspektren machen.

Nach Beendigung der thermischen Desorption wird die Verbindung zwischen Meßzelle und Massenfilter unterbrochen, um eine unnötige Verschmutzung des Films zu verhindern. Die im Vorratskolben GV angesammelte Gasmenge wird mit dem McLeod-Manometer bestimmt, um später feststellen zu können, ob das gesamte, auf den Film gegebene Gas desorbiert ist. Anschließend kann noch einmal die Gesamtzusammensetzung der desorbierten Gase mit dem Massenfilter untersucht werden.

Nach dem Abkühlen der Meßzelle kann ein neuer Adsorptions- und Desorptionszyklus durchfahren werden. Bei Stickstoffdesorptionen kann bis zu viermal an einem Film gemessen werden. Dagegen zeigt sich bei Wasserstoff- bzw. Simultanadsorptionen, wo bis zu einer Temperatur von 450 K desorbiert wird, eine zunehmende Verschmutzung des Films aus dem Massenfilter mit Kohlenmonoxid. Nach beendeter Messung wird der Eisenfilm aus der Meßzelle mit rauchender Salzsäure herausgelöst und die Metallmenge durch Bildung des o-Phenanthrolin-komplexes kolorimetrisch bestimmt (34).

4. Adsorption und Desorption im System Eisen/Stickstoff

4.1. Änderung des elektrischen Widerstandes bei der Adsorption von Stickstoff

4.1.1. Meßergebnisse und Diskussion

Der spezifische Widerstand der Eisenfilme errechnet sich nach einer von Wenzel (35) abgeleiteten Formel:

$$\rho = - \frac{R \cdot d \cdot \Pi}{\ln \frac{Y}{Y_2}} = R \cdot d \cdot F$$

$2 \cdot \gamma$ ist dabei der Winkel, unter dem die Ringfolien vom Mittelpunkt der Meßzelle aus gesehen werden. d ist die Schichtdicke, F der Geometriefaktor der Zelle und R der Widerstand des Eisenfilms abzüglich der Zuleitungswiderstände. Für den Geometriefaktor errechnet sich für die verwendete Meßzelle ein Wert von 1,14.

Die Änderung des spezifischen Widerstandes $\Delta \rho$ ergibt sich aus der Differenz des spezifischen Widerstandes des Films bei der Belegung n und des spezifischen Widerstandes des unbelegten Films.

In Abb. 8 und 9 sind die Änderungen des spezifischen Widerstandes $\Delta \rho$ und des Widerstandes ΔR in Abhängigkeit von der Stickstoffbelegung dargestellt. Durch Messung des Gleichgewichtsdruckes über dem Film nach jeder Gaszugabe und Kenntnis des Meßteilst Volumens konnte die tatsächlich adsorbierte Stickstoffmenge errechnet und aufgetragen werden. Der Eisenfilm in Abb. 8 hat eine Dicke von 51 Å und in Abb. 9 von 84 Å. Bei Erreichen der Monoschicht liegt jeweils ein Gleichgewichtsdruck von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ Torr vor.

Es wird angenommen, daß die Monoschicht dann erreicht ist, wenn der Film keine N_2 -Moleküle mehr adsorbiert. Die so erhaltenen Belegungswerte für die Monoschicht decken sich sehr gut mit den Werten, die Richter (14) bei der Bestimmung der Monobelegung mit Hilfe von Adsorptionsisothermen gefunden hat. Eine Nachprüfung dieser Werte ist möglich, wenn man die Fläche, die ein N_2 -Molekül auf

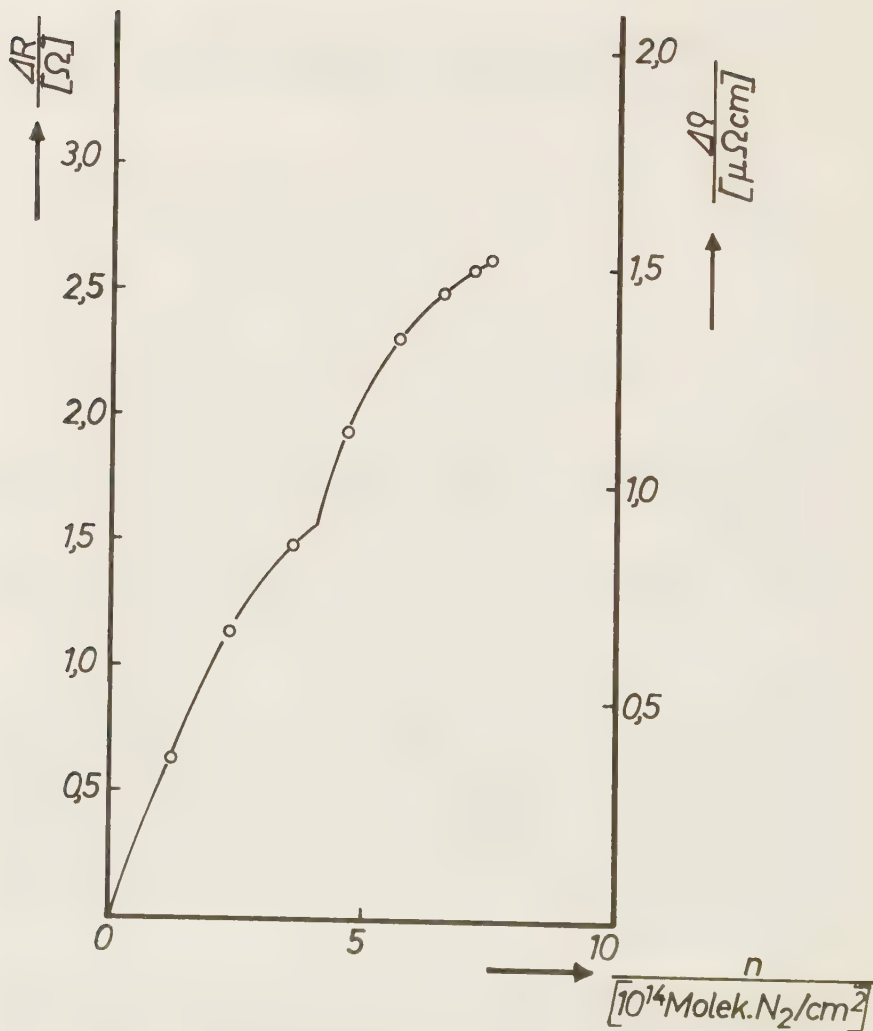


Abb. 8: Widerstandsänderung eines Eisenfilms in Abhängigkeit von der Belegung mit Stickstoff.

Meßtemperatur 77 K, Temperungstemperatur 373 K,
Schichtdicke 51 Å.

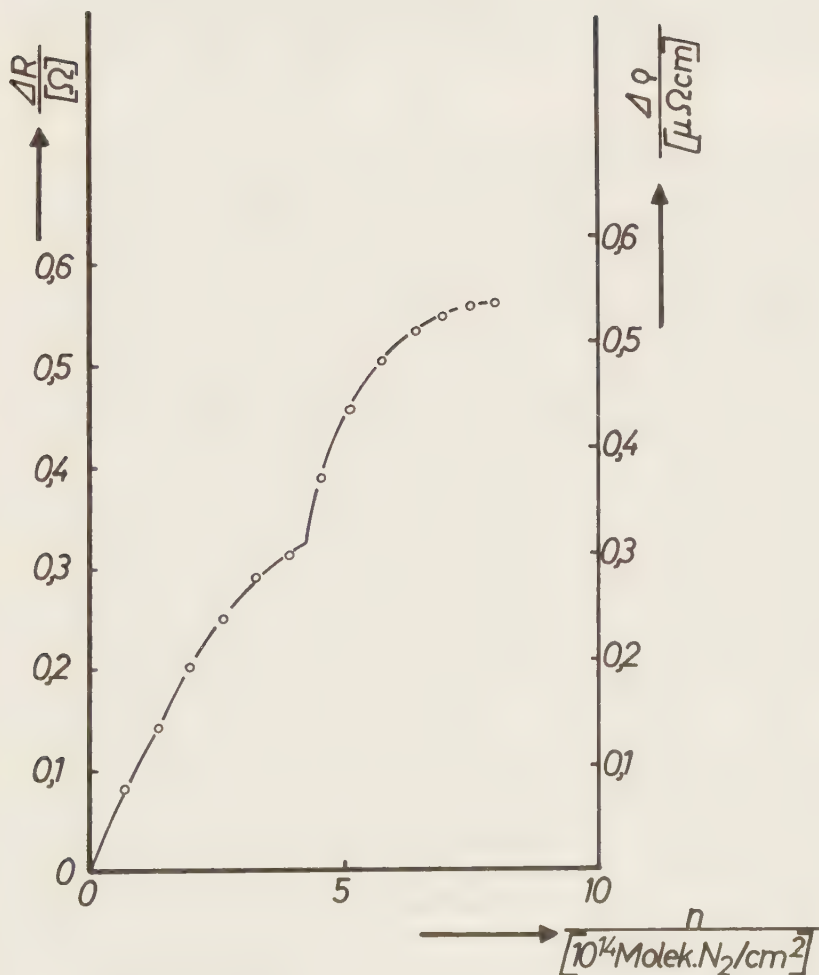


Abb. 9: Widerstandsänderung eines Eisenfilms in Abhängigkeit von der Belegung mit Stickstoff
 Meßtemperatur 77 K, Temperungstemperatur 373 K,
 Schichtdicke 84 Å.

den vorliegenden Filmen zur Verfügung hat, mit dem tatsächlichen Flächenbedarf vergleicht. Bei einer Monoschichtbelegung von $8 \cdot 10^{14}$ Molekeln N_2/cm^2 beträgt der für ein N_2 -Molekül vorhandene Platz $12,5 \text{ \AA}^2$.

Die in der Literatur angegebenen Radien für das Stickstoffmolekül reichen, je nach Bestimmungsmethode, von $1,57$ bis $1,79 \text{ \AA}$. Der hier verwendete van-der-Waals-Radius beträgt $1,73 \text{ \AA}$ (36). Nimmt man den Querschnitt eines Moleküls angenähert als kreisförmig an, so ergibt sich aus geometrischen Überlegungen für die Zwischenräume zwischen den Kreisen ein Mehrbedarf von $0,32 \cdot r^2$, das heißt die pro Molekül benötigte Fläche beträgt $(\pi + 0,32)r^2 = 3,46 r^2$. Mit dem oben genannten Molekülradius ergibt sich ein theoretischer Flächenbedarf von $10,35 \text{ \AA}^2$. Der Rauigkeitsfaktor der bei 373 K getemperten Eisenfilme wird von Richter (14) mit $f = 1,2$ angegeben.

Vergleicht man den experimentellen Wert von $12,5 \text{ \AA}^2$ mit dem errechneten von $10,35 \text{ \AA}^2$, so erklärt sich die geringe Diskrepanz, daß die Stickstoffmolekel nicht in dichtester Packung auf dem Eisenfilm sitzen, sondern daß vielmehr Fehlorderungen und Stapelfehler, also die Anordnung der Gitterplätze der Unterlage berücksichtigt werden muß.

Die Widerstandskurven des Stickstoffs an Eisenfilmen gliedern sich in zwei deutlich unterscheidbare Kurvenäste. Der erste Anstieg wird bei einer Belegung von etwa $4 \cdot 10^{14}$ Molekeln N_2 erreicht, was der halben Monoschicht entspricht. Der zweite Ast hat sein Maximum bei einer Teilchenzahl von etwa $8 \cdot 10^{14}$ pro cm^2 . Hier dürfte die Monoschicht vorliegen. Der Film adsorbiert praktisch keinen Stickstoff mehr und die Widerstandsänderungen werden unmeßbar. Richter (37) fand bei einem Gleichgewichtsdruck von 10^{-2} Torr ein neuerliches Absinken des Widerstandes. Bei den eigenen Untersuchungen wurden jedoch keine so hohen Belegungen durchgeführt.

Das für Stickstoff charakteristische Abknicken der Widerstandskurven wurde bisher außer bei Eisen noch bei Nickel gefunden (14). Es ist bei höher getemperten Filmen (373 K) stärker ausgeprägt als bei schwächer (298 K) getemperten, wo nur noch eine kleine Welle feststellbar ist.

Die Widerstandskurven sind im Zusammenhang mit der Anzahl der adsorbierten N_2 -Molekeln ein Maß für die Aufnahmekapazität der Eisenfilme, die stark von der Verschmutzung und der Temperungstemperatur abhängt. Bei höher getemperten Filmen verkürzen sich die beiden Kurvenäste etwa gleichmäßig zu niedrigeren Belegungen, bei verschmutzten Filmen wird in erster Linie der erste Anstieg kürzer.

Das Widerstandsverhalten im System Fe/N_2 ist ähnlich dem im System Ni/N_2 (14), während man in den Systemen Ni/CO (38) und Ni/H_2 (39,40) einen steten Anstieg des spezifischen Widerstandes vorfindet. Gemeinsam ist allen Systemen, daß der erste Anstieg bei kleinen Belegungen linear mit zunehmender Belegung erfolgt und daß bei höheren Belegungen ein Maximalwert des Widerstandes $\Delta\rho_{\max}$ erreicht wird.

Wißmann (41,42) deutet diese Effekte, indem er eine Streuung der Leitungselektronen an den an der Oberfläche des Films adsorbierten Molekeln annimmt. In Analogie zur Matthiessenschen Regel setzt sich der Gesamtwiderstand ρ infolge der Streuung der Leitungselektronen additiv aus dem Widerstand des reinen Films ρ_F und einem Zusatzwiderstand $\Delta\rho$ zusammen:

$$\rho = \rho_F + \Delta\rho \quad (1)$$

Der Zusatzwiderstand ergibt sich bei kleiner Belegung zu:

$$\Delta\rho = \rho_0 \cdot l_0 \cdot A \cdot \frac{n}{d} \quad (2)$$

ρ_0 bedeutet dabei den spezifischen Widerstand des kompakten Materials, l_0 die zugehörige mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen, A den effektiven Streuquerschnitt, d die Schichtdicke

des Films und $\frac{n}{d}$ die Konzentration der adsorbierten Teilchen.

Das Produkt $\rho_o \cdot l_o$ stellt ein Maß für die Zahl der freien Elektronen dar und ist als konstant anzusehen (43).

Die Richtigkeit von Gl. (2) in Bezug auf die Belegungs- und Schichtdickenabhängigkeit kann überprüft werden, wenn man $d \cdot \Delta\rho$ gegen die Belegung n aufträgt. Für Filme der Schichtdicke 51 Å, 62 Å und 88 Å zeigt Abb. 10, daß die Proportionalität zwischen $\Delta\rho$ und $\frac{n}{d}$ bei kleinen Belegungen recht gut erfüllt ist. Das Steigungsmaß $d \cdot d(\Delta\rho)/dn|_{n \rightarrow 0}$ beträgt $1,59 \cdot 10^{-27} \Omega \cdot \text{cm}^4/\text{Mol} \cdot \text{N}_2$. In guter Übereinstimmung damit ist der von Richter (14) ermittelte Wert von $1,4 \cdot 10^{-27} \Omega \cdot \text{cm}^4/\text{Mol} \cdot \text{N}_2$, dessen Filme bei 298 K getempert wurden. Während der Einfluß der Temperungstemperatur auf die Streukonstante A noch umstritten ist (38,43), ist eine eindeutige Fehlerquelle bei der Diskussion der Anfangssteigung in der Bestimmung der Schichtdicke und des Geometriefaktors F von Kugeln zu finden, wie für F früher beim System Ni/CO nachgewiesen wurde (44).

Die Form der Widerstandskurven in Abb. 8 und 9, zwei einer Parabel ähnliche Kurvenäste, drängt einen Vergleich mit Legierungen auf. Man kann die Fremdatome im Innern von Metallen in ähnlicher Weise wie bei adsorbierten Molekeln als Streuzentren beschreiben. Charakteristisch ist, daß das Abknicken der Widerstandskurve genau bei halber Belegung des Eisenfilms erfolgt. Es ist nicht auszuschließen, daß die adsorbierten Molekeln bei dieser Belegung einen besonders geordneten Zustand auf der Metalloberfläche einnehmen, ähnlich der Ausbildung einer Überstruktur bei Legierungen. Hier findet man bei stöchiometrischen Zusammensetzungen der Ausgangsmetalle ein ähnliches Abknicken (45) und ebenso einen neuerlichen parabelförmigen Verlauf in den Widerstandskurven, wie ihn in guter Näherung die Nordheim-Regel beschreibt (46):

$$\rho_R \sim x(1-x) \quad (3)$$

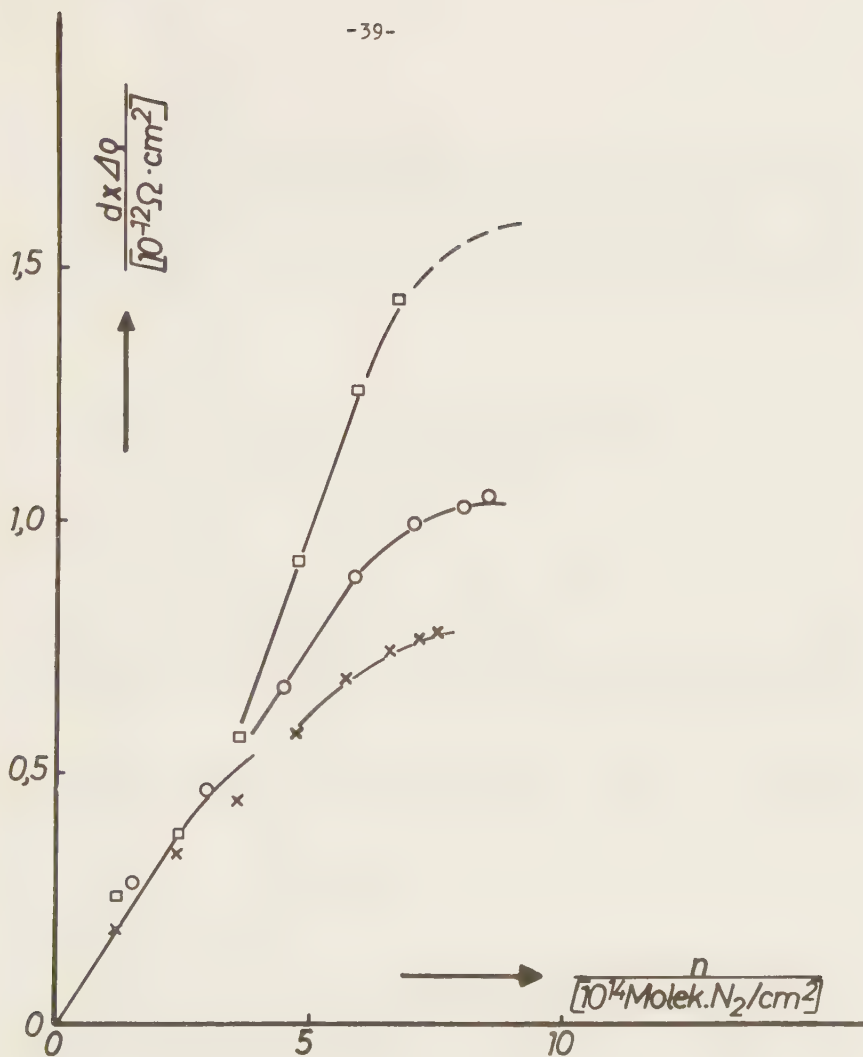


Abb. 10: Änderung des mit der Schichtdicke d multiplizierten spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Belegung mit Stickstoff.

Meßtemperatur 77 K, Temperungstemperatur 373 K

o 62 Å, x 51 Å, □ 88 Å

wobei ρ_R der Restwiderstand von ungeordneten binären Legierungen ist, x und $(1-x)$ die Molenbrüche der beiden Legierungspartner bedeuten. Wendet man Gl. (3) sinngemäß auf Adsorptionsprobleme an und ersetzt den Molenbruch durch die relative Belegung n/n_{mono} oder eine dazu proportionale Größe (bei Auftreten einer Überstruktur), dann folgt (43):

$$\Delta\rho \sim n(B-n) \quad (4)$$

B ist eine mit der Schichtdicke zunehmende Konstante, die bei der Umrechnung des Molenbruchs in Belegungen auftritt. Da

$$\Delta\rho/n \sim (B-n) \quad (5)$$

sollte bei der Auftragung von $\Delta\rho/n$ gegen n eine Gerade resultieren. In Abb. 11 ist dies für den Widerstandsverlauf der Abb. 9 ausgeführt. Man erkennt, daß dies für den ersten Parabelast recht gut zutrifft, während die beiden ersten Meßwerte der zweiten Parabel in der Geradenauftragung etwas abweichen.

Eine weitere Analogie zu Legierungen ergibt die Größe der Widerstandsänderung pro Prozent chemisorbierten Gases:

$$\Delta\rho/\text{Molekül } \% N_2 = d \cdot d(\Delta\rho)/dn \Big|_{n \rightarrow 0} \cdot 10^{-2} \cdot \frac{\rho_{\text{Fe}} \cdot N_L}{M_{\text{Fe}}} \quad (6)$$

$d \cdot d(\Delta\rho)/dn \Big|_{n \rightarrow 0}$ ergibt sich aus der Anfangssteigung der Abb. 10, ρ_{Fe} ist die Dichte, M_{Fe} das Atomgewicht von Eisen und N_L die Loschmidtsche Zahl. Multipliziert man den gefundenen Wert der Anfangssteigung mit der Teilchendichte des Eisens, dann ergibt sich:

$$\Delta\rho/\text{Molekül } \% N_2 = 1,35 \text{ } \mu\Omega\text{cm}/\text{Molekül } \% N_2$$

Bei binären Legierungen des Eisens beobachtet man Werte von vergleichbarer Größe, zum Beispiel für Nickel in Eisen (47):

$$\Delta\rho = 1,5 \text{ } \mu\Omega\text{cm}/\text{Atom } \% \text{ Ni}$$

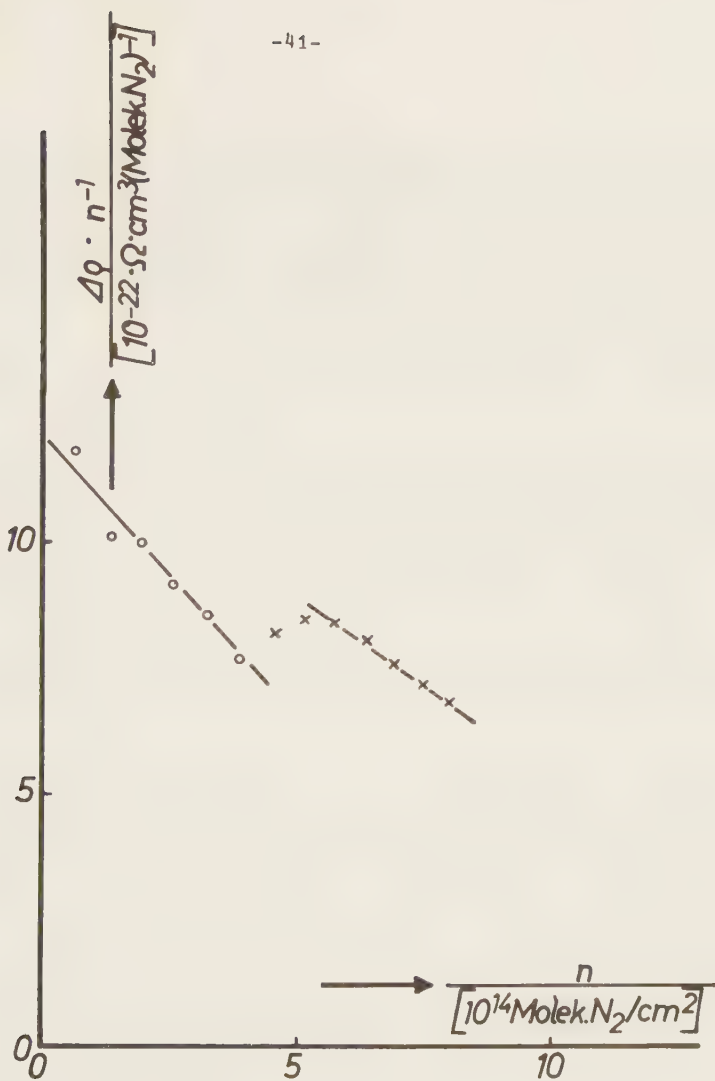


Abb. 11: Belegungsabhängigkeit des durch die Belegung n dividierten spezifischen Widerstandes zur Prüfung der Nordheim-Regel

Nach Wißmann (43) werden die Elektronen an reinen, unbelegten Metalloberflächen weitgehend spiegelnd reflektiert. Eine Belegung der Oberfläche durch Gase bewirkt einen Streueffekt für die Elektronen. Die dadurch bedingte Widerstandserhöhung $\Delta\rho$ ist also abhängig von der Abnahme des Anteils p der spiegelnd reflektierten Leitungselektronen:

$$\Delta\rho(n) = -\frac{3}{8} \cdot \frac{\rho_0 \cdot l_0}{d} \cdot \Delta p(n) \quad (7)$$

Da p nur Werte zwischen null und eins annehmen kann und die Streuung am Übergang Film-Unterlage unbeeinflusst bleibt, erhält man bei vollkommen diffuser Streuung an der Filmoberfläche für $\Delta\rho_{\max} = -0,5$ und für Δp einen Maximalwert:

$$\Delta\rho_{\max} = \frac{3}{16} \cdot \frac{\rho_0 \cdot l_0}{d} \quad (8)$$

In der Literatur (48) ist für den $\rho_0 \cdot l_0$ -Wert des Eisens unter Annahme eines freien Elektronengases angegeben:

$$\rho_0 \cdot l_0 = 18,6 \cdot 10^{-12} \Omega \text{cm}^2$$

Durch Einsetzen in Gl. (8) ergibt sich für

$$d \cdot \Delta\rho_{\max} = 3,5 \cdot 10^{-12} \Omega \text{cm}^2.$$

Aus Abb. 10 gehen direkt die experimentell ermittelten $d \cdot \Delta\rho_{\max}$ -Werte für verschiedene Schichtdicken hervor. Sie liegen zwischen $0,8$ und $1,6 \cdot 10^{-12} \Omega \text{cm}^2$. Man sieht, daß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment nicht besonders gut ist. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß es sich bei den theoretischen Überlegungen um eine erste grobe Näherung handelt, bei der von einem Einband-Modell mit freien Elektronen ausgegangen wird. Weiterhin sind die lateralen Wechselwirkungen in der Adsorptionsphase unberücksichtigt geblieben.

4.2. Desorptionsspektren im System Eisen/Stickstoff

4.2.1. Meßergebnisse und Diskussion

Mit der in Abschnitt 2 beschriebenen Apparatur lassen sich thermische Desorptionen der mit Gas belegten Metallfilme durchführen. Die erhaltenen Desorptionsspektren lassen in besonders anschaulicher Weise Rückschlüsse auf Adsorptionszustände zu. Die desorbierten Gase werden beim Abpumpen kontinuierlich in einem Massenspektrometer analysiert.

Abb. 12 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Desorption von Stickstoff, der bei 77 K an einem $64 \text{ \AA}$ dicken Eisenfilm adsorbiert worden war. Als Parameter dient in Abb. 12 die Belegung θ . Sie wird bezogen auf die monomolekulare Belegung $\theta = 1$, die bei 77 K unter einem Gleichgewichtsdruck $p > 10^{-4}$ Torr erreicht wird und etwa $8 \cdot 10^{14}$ Molekülen N_2/cm^2 geometrischer Zellenoberfläche entspricht. Der in Abb. 12 angegebene Druck ist der Partialdruck des Stickstoffs.

Wird der Eisenfilm bis $\theta = 0.0005$ mit Stickstoff belegt (Kurve 1), so setzt die Desorption bei 110 K ein. Es bildet sich eine kleine Schulter aus, die bei 150 K in den Anstieg zu einem Desorptionsmaximum zwischen 200 und 220 K übergeht. Mit zunehmender Belegung (Kurve 2 : $\theta = 0,007$; Kurve 3 : $\theta = 0,021$) baut sich an der linken Flanke des β_1 -Peaks ein neuer Adsorptionszustand des Stickstoffs auf, der die Bezeichnung γ -Peak erhalten soll. Die Nomenklatur der Peaks erfolgt in Anlehnung an die Systeme Ni/H_2 (49) bzw. Ni/D_2 (50). Bei $\theta = 0,05$ (Kurve 4) überwiegt schon das Desorptionsmaximum bei 110 K, während sich der β_1 -Peak nur noch als Schulter bei 190 K abzeichnet. Der β_1 -Zustand ist bei einer Belegung von $\theta = 0,105$ (Kurve 5) voll ausgebildet, während sich der mit γ bezeichnete Adsorptionszustand weiter auffüllt und erst bei der höchstmöglichen Belegung $\theta = 0,5$ seinen Endwert erreicht.

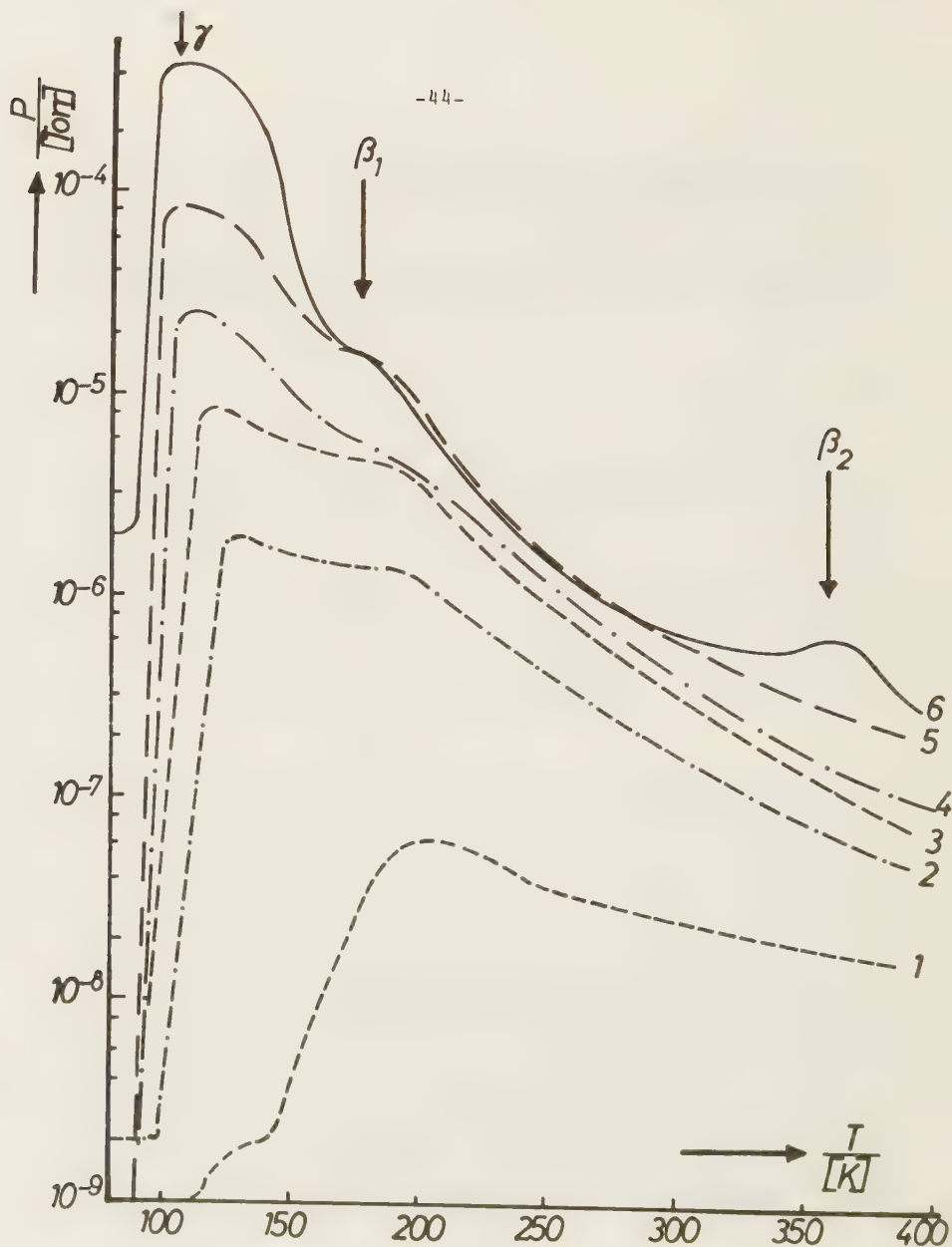


Abb. 12: Desorptionsspektren des Systems Fe/N₂ nach verschiedenen Belegungen bei 77 K, Temperungstemperatur 373 K.

Kurve 1: $\theta = 0,0005$

Kurve 4: $\theta = 0,05$

Kurve 2: $\theta = 0,007$

Kurve 5: $\theta = 0,105$

Kurve 3: $\theta = 0,021$

Kurve 6: $\theta = 0,5$

Neben diesen beiden Adsorptionszuständen kann man bei einer Belegung $\theta > 0,1$ noch einen weiteren, β_2 genannt, beobachten, der ein Desorptionsmaximum bei 360 K aufweist (Kurve 6). Obwohl es sich hier um den Zustand mit der stärksten Bindung zwischen Adsorbens und Adsorpt handelt, bildet er sich erst bei höherer Belegung in nachweisbarer Menge.

Man erkennt, daß sich mit zunehmender Belegung die Desorptionsmaxima zu niedrigeren Temperaturen verschieben. So wandert der β_1 -Peak von 200 K in Kurve 1 nach 180 K in Kurve 6 und die Schulter des erst schwach ausgebildeten γ -Zustandes von 140 K in Kurve 1 nach 105 K in Kurve 6 des vollaufgefüllten γ -Adsorptionszustandes. Über eine ähnliche Abnahme der Bindungsfestigkeit zwischen Adsorbens und Adsorpt mit zunehmender Belegung berichten King (51) vom System Ni/N₂ und Papp (38) vom System Ni/CO.

Abb. 13 zeigt weitere Desorptionsspektren des Systems Eisen/Stickstoff bei verschiedenen Belegungen. Im Unterschied zum Eisenfilm von Abb. 12 wurde der in Abb. 13 vorliegende Film bei 333 K getempert. Im wesentlichen liegen die drei auftretenden Desorptionsmaxima γ , β_1 und β_2 wieder bei den schon in Abb. 12 beschriebenen Temperaturen. Die beim γ -Zustand um etwa 10 K tiefer liegende und beim β_1 -Zustand um 20 K höher gemessene Temperatur des Druckmaximums erklärt sich aus der Verwendung von Thermoelementen in Abb. 13 bzw. der Verwendung des Eisenfilms als Widerstandsthermometer in Abb. 12 (vgl. Abschnitt 2.3.2.). Auffallend ist jedoch bei dem bei niedriger Temperatur getemperten Film die erst bei relativ hohen Belegungen erfolgende Auffüllung des γ -Adsorptionszustandes. Dies deutet auf eine Flächenspezifität des γ -Zustandes hin. Die bei höheren Temperaturen getemperten Filme weisen eine größere Häufigkeit an niedrig indizierten Flächen auf, wie Wißmann (52,53) an Nickelfilmen nachweisen konnte, und die offensichtlich für die Ausbildung des γ -Adsorptionszustandes bedeutungsvoll sind. Beim Eisen, das ein kubisch raumzentriertes Gitter aufbaut, ist die (110)-Fläche die dichtest gepackte. Sie bietet einem adsorbierten Teilchen die wenigsten Nachbarn. Deshalb dürfte sich gerade auf dieser Fläche mit der geringsten Bindungsenergie der γ -Adsorptionszustand ausbilden.

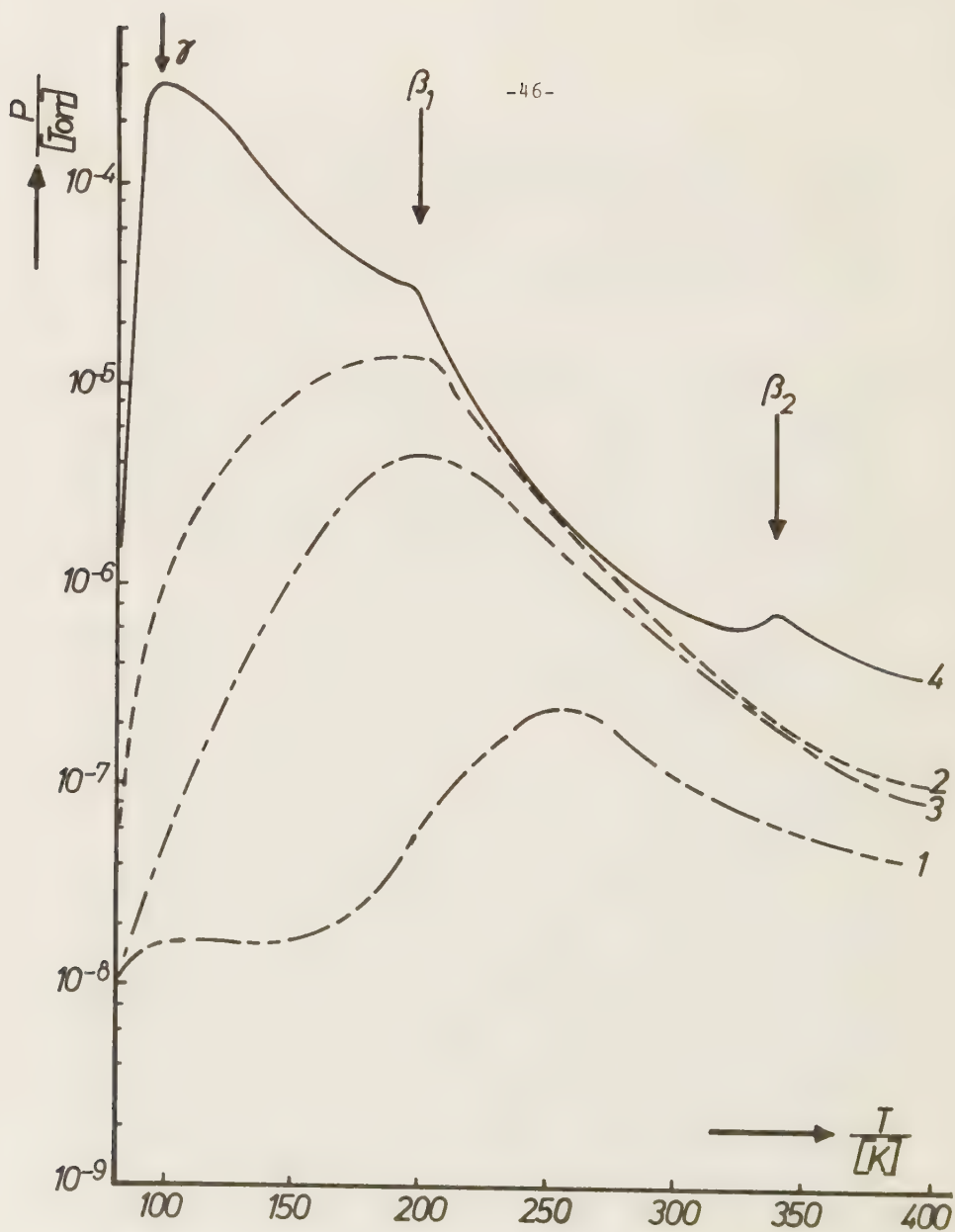


Abb. 13: Desorptionsspektren des Systems Fe/N₂ nach verschiedenen Belegungen, Temperaturtemperatur 333 K

Kurve 1: $\theta = 0,0025$

Kurve 3: $\theta = 0,033$

Kurve 2: $\theta = 0,0165$

Kurve 4: $\theta = 0,5$

Die noch stärkere Verschiebung des β_1 -Peaks in Abb. 13 bei einer Belegung $\theta = 0,0025$ im Vergleich zu Abb. 12 zu höheren Temperaturen dürfte ebenso eine Folge der größeren Oberflächenheterogenität und des damit verbundenen Auftretens höher indizierter Flächen beim schwächer getemperten Film sein.

Untersuchungen über die Adsorption von Stickstoff an Duranglas haben ergeben, daß die in die Meßzelle gegebene Menge an Stickstoff nicht 100 %ig vom Film adsorbiert wird, sondern daß ein nicht unbeträchtlicher Teil, vor allem bei den ersten Gaszugaben, von den Glaswänden und den Kühlfallen adsorbiert wird. In den Abb. 12 und 13 sind die tatsächlich vom Film adsorbierten Belegungen aufgeführt, während in (54) noch angenommen wurde, daß die gesamte in den Meßteil gegebene Gasmenge vom Film adsorbiert wurde. Aus diesem Grund liegen diese Belegungswerte für die Kurven 1, 2 und 3 zu hoch.

Um die Aussagekraft von Desorptionsspektren zu erhöhen, ist es notwendig, sie mit anderen Meßmethoden zu vergleichen. Die Abb. 14 zeigt noch einmal die Änderung des spezifischen Widerstandes $\Delta\rho$ in Abhängigkeit von der Belegung. Die Pfeile in der Kurve geben an, bis zu welchem Bedeckungsgrad in der Abb. 12 vor jeder Desorption belegt wurde. Der Pfeil 6' deutet auf die Anzahl zugegebener N_2 -Moleküle, von denen allerdings nur etwa $8 \cdot 10^{14}$ vom Eisenfilm adsorbiert wurden. Dies dürfte einer monomolekularen Schicht entsprechen, wie auch Richter (14) mit Hilfe von Adsorptionsisothermen ermittelt hat. Der zugegebene Stickstoff läßt sich bei 77 K bis auf einen Rest von $4 \cdot 10^{14}$ Teilchen entsprechend einer Belegung $\theta = 0,5$ reversibel abpumpen. Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um einen sehr schwach gebundenen, physisorbierten Zustand, dessen Desorptionsmaximum unterhalb 77 K liegt. Interessant ist, daß sich gerade bei Halbbelegung ein Knick in der Widerstandskurve ausbildet, was unter Umständen auf eine geordnete Adsorptionsphase hindeutet, da bei Legierungen stöchiometrischer Zusammensetzung ein ähnliches Verhalten beobachtet wird (vgl. Abschnitt 4.1.1.). Diese Erklärung würde zumindest für den Belegungsbereich 5

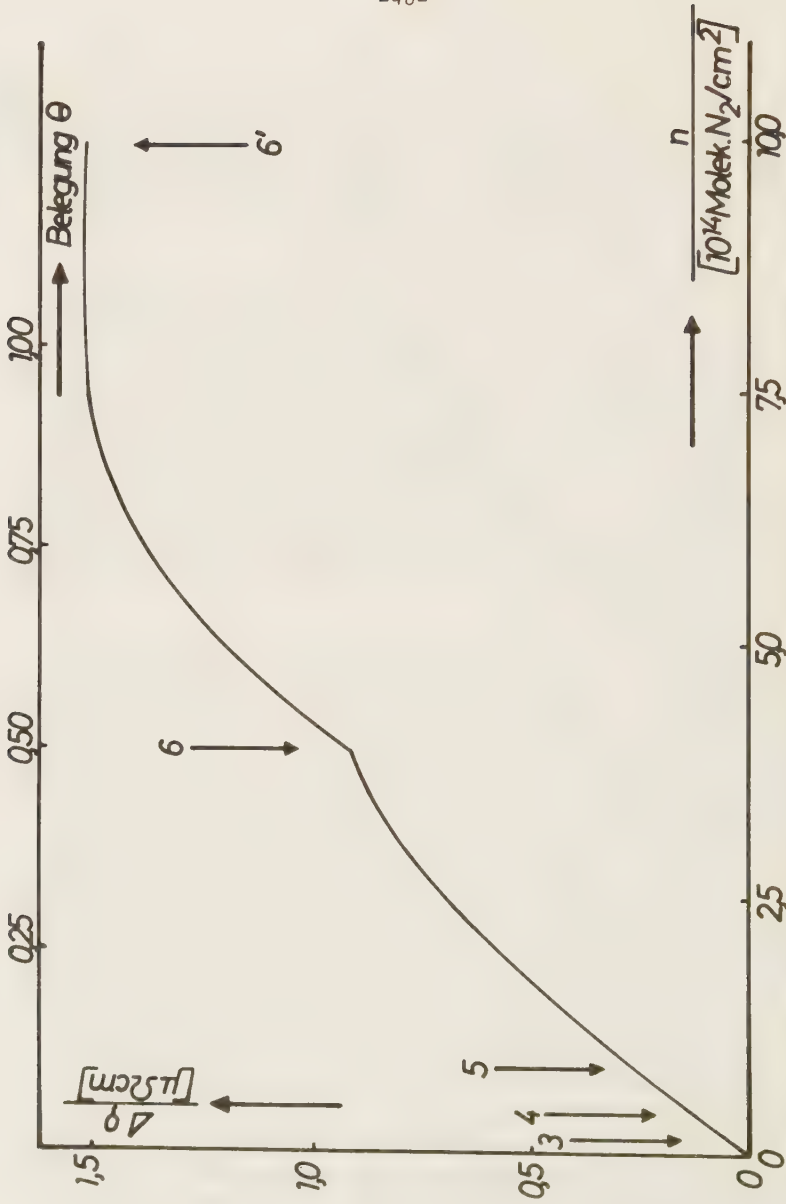


Abb. 14: Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes $\Delta\rho$ von Eisenfilmen von der Belegung mit Stickstoff bei 77 K. Die Pfeile beziehen sich auf die Belegung der Filme von Abb. 12.

bis 6' die Möglichkeit einer ungeordneten Kondensation, die bei diesen tiefen Temperaturen denkbar wäre, ausschalten.

Ab einer Belegung von 2 % der Eisenoberfläche (Pfeil 3) mit Stickstoffmolekülen überwiegt bei den bei 373 K getemperten Filmen der mit γ bezeichnete Adsorptionszustand. In Abb. 15 ist die von Richter (14) gemessene Änderung des Austrittspotentials ϕ gegen die Belegung aufgetragen. Für den γ -Zustand und für den reversibel abpumpbaren Teil zeigt die Kurve eine kontinuierliche Abnahme der Austrittsarbeit. Der in der Widerstandsänderung erkennbare Knick ist hier nicht vorhanden. Die Stickstoffmoleküle sind an der Eisenoberfläche offensichtlich positiv polarisiert. Bei der monomolekularen Bedeckung erreicht das Austrittspotential seinen kleinsten Wert, der im untersuchten Bereich konstant bleibt. Auch dieses Ergebnis schließt eine Kondensation in mehreren Schichten und somit eine weitere Wechselwirkung mit der Oberfläche aus. Einen ähnlichen Verlauf des Oberflächenpotentials mit Hilfe der raumladungsbegrenzten Diode findet P.M. Gundry (15).

Eine vollkommen anders polarisierte Stickstoffspezies ist am Aufbau des β_1 -Adsorptionszustandes unterhalb einer Belegung $\theta = 0,2$ beteiligt. Mit zunehmender Bedeckung des Eisenfilms von $\theta = 0$ bis $\theta = 0,2$ erhöht sich nämlich das Elektronenaustrittspotential, so daß geschlossen werden muß, daß die vorliegenden Stickstoffmolekeln negativ zum Vakuum polarisiert sind. Der Aussage Richters (14), daß der Anstieg durch Besetzung der Stellen kleinsten Austrittspotentials durch N-Atome geschehe, wodurch diese Stellen für die Elektronenemission ausfallen, kann nicht gefolgt werden, da Isotopenmessungen keinerlei Hinweise für das Auftreten von Stickstoffatomen gegeben haben (vgl. 4.3.).

Den Effekt, daß Filme, die bei 373 K getempert wurden, schon bei wesentlich kleineren Belegungen ($\theta = 0,007$, Abb. 12) den γ -Zustand ausbilden als Filme, die bei 333 K getempert wurden ($\theta = 0,033$, Abb. 13) beobachtet auch Richter (14) bei der Änderung des Austrittspotentials bei kleinen Belegungen. Die Stickstoffmolekel des

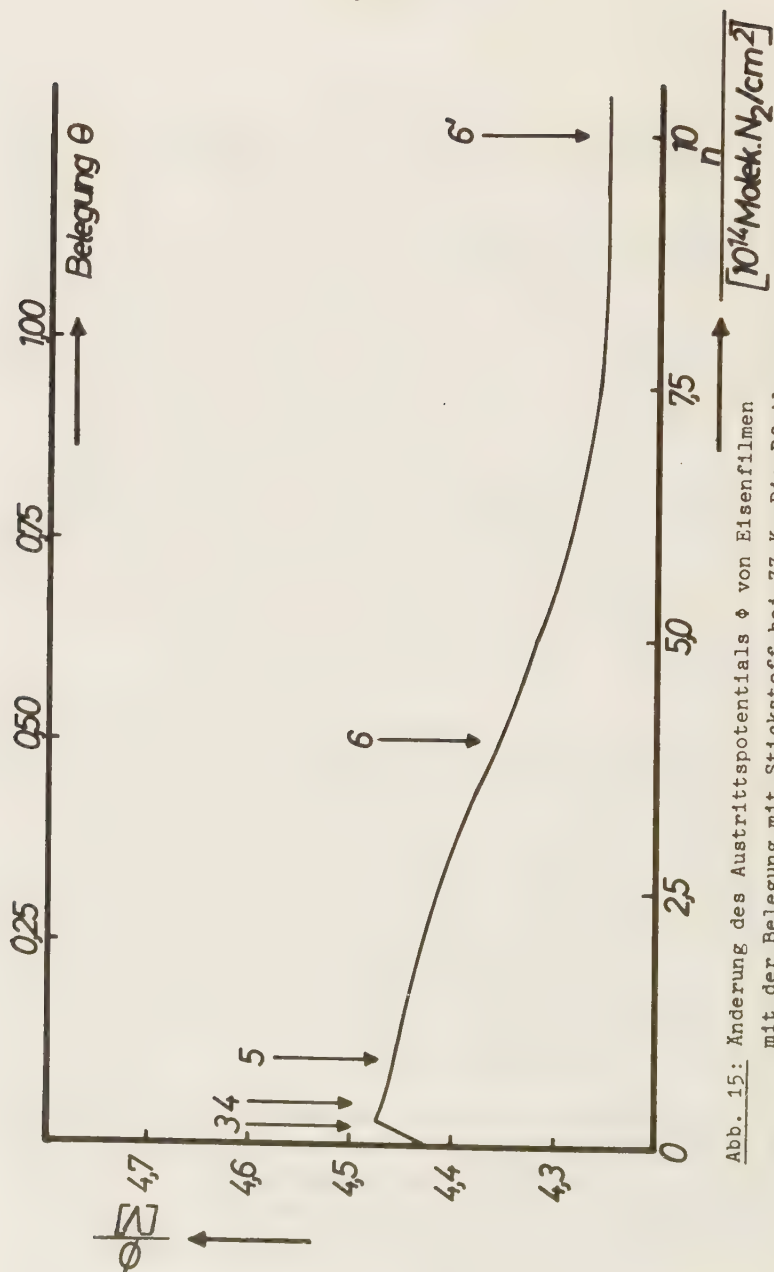


Abb. 15: Änderung des Austrittspotentials ϕ von Eisenfilmen mit der Belegung mit Stickstoff bei 77 K. Die Pfeile kennzeichnen die Belegungen der Filme von Abb. 12, Temperungstemperatur 298 K.

γ -Zustandes mit positiver Polarisierung zum Vakuum sind schon in so großer Anzahl vorhanden, daß sie die negative Polarisierung der Spezies des β_1 -Adsorptionspeaks überkompensieren. Es ist dies ein weiterer Beweis für die Flächenspezifität des γ - und β_1 -Zustandes, daß nämlich der am schwächsten gebundene Zustand die für die Adsorption energetisch ungünstigste (110)-Fläche besetzt und der β_1 -Peak an weniger dicht gepackten (100)- und (211)-Flächen adsorbiert ist. Am Wolfram, das die gleiche Gitterstruktur wie Eisen besitzt, wurde diese energetische Reihenfolge durch Feldelektronenmikroskopmessungen von E. Müller (55) bestätigt und W.A. Schmidt (56) fand in neuerer Zeit ebenfalls durch FEM-Studien an Eisenspitzen im thermischen Gleichgewicht die niedrig indizierten Flächen (110), (100) und (112).

An noch weniger Stellen der Oberfläche wird der Zustand β_2 mit der größten Aktivierungsenergie für die Desorption gebildet. Er tritt nur bei Belegungen $\theta > 0,1$ in nachweisbarer Menge auf und schon geringste Verunreinigungen der Oberfläche des Eisenfilms verhindern sein Zustandekommen. Aus Änderungen des Widerstandes und des Austrittspotentials kann man für diesen Zustand keinerlei Aussagen machen, da diese Methoden auf so geringe Änderungen in der Belegung nicht mehr ansprechen. Aus der Tatsache, daß dieser am festesten gebundene Zustand erst bei höherer Belegung erscheint, folgt, daß es sich entweder um Stickstoffmolekeln handelt, die aus der Volumenphase kommen, oder daß sie über eine aktivierte Chemisorption adsorbiert werden.

Eine Lösung von Stickstoffatomen in Eisenfolien stellte Grabke (57) bei der Zersetzung von Ammoniak zwischen 573 und 1073 K fest. Diese Nitrierungsreaktion läuft allerdings nur bei relativ hohen Drucken und Temperaturen ab. Die Desorption von molekularem Stickstoff, der in atomarer Form aus dem Eisen kommt, erfolgt in merklichen Mengen erst bei Temperaturen über 773 K.

Trapnell (58,59) zeigte in vergleichenden Chemisorptionsmessungen, daß an Eisen bei 90 K eine schnelle, relativ schwach gebundene Stickstoffadsorption erfolgt, während oberhalb Raumtemperatur eine langsame, unter Spaltung der N-N-Bindung erfolgende Chemisorption stattfindet, die dem β_2 -Adsorptionszustand entsprechen dürfte.

Zieht man zur Klärung des β_2 -Adsorptionszustandes die gemessenen Adsorptionswärmen heran, so findet man bei 77 K differentielle Adsorptionswärmen von 10 kcal/Mol für einen Bedeckungsgrad $\theta \rightarrow 0$ (18) und bei Raumtemperatur eine Adsorptionswärme von 70 kcal/Mol (19) und 44 kcal/Mol (20) bei einer Belegung $\theta \rightarrow 0$, die bei höheren Belegungen auf 16 kcal/Mol absinkt.

Die niedrigen Adsorptionswärmen von 10-5 kcal/Mol werden bei der Bildung des β_1 - und γ -Zustandes frei. Man erkennt, daß man auf Grund dieser Werte von einem schwach chemisorbierten Zustand beim β_1 -Peak und einer Physisorption beim γ -Zustand sprechen kann, wie ja auch aus den Desorptionsspektren hervorgeht. Anders liegt der Fall beim β_2 -Adsorptionszustand, wie die hohen Adsorptionswärmen zeigen. Offensichtlich ist eine große Aktivierungsenergie nötig, um diesen Zustand zu bilden. Sie wird wahrscheinlich erst während der Desorption zur Verfügung gestellt, so daß sich dieser Zustand im Laufe der Erwärmung des Films bildet. Eine wichtige Voraussetzung für den Aufbau der β_2 -Phase ist weiterhin ein genügend hoher Stickstoffpartialdruck, da er bei Belegungen $\theta < 0,1$ nicht zustande kommt. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß die zitierten Adsorptionswärmen zu einer Zeit gemessen wurden, in der die Ultrahochvakuumtechnik noch nicht angewandt wurde.

Die hohen Adsorptionswärmen, die langsame Adsorption bei Raumtemperatur und die wesentlich höhere Aktivierungsenergie, die für die Desorption von gelöstem Stickstoff nötig ist, deuten darauf hin, daß der β_2 -Chemisorptionszustand über einen aktivierten Prozeß gebildet wird. Tompkins hat an anderen kubisch-raumzentrierten Metallen wie Titan und Molybdän (60) oder Wolfram (61) ein,

dem Eisen ähnliches Verhalten bei der Stickstoffadsorption festgestellt und dies ebenfalls mit einem Aktivierungsprozeß gedeutet.

Brill (9,62,63) konnte mit feldelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, daß bei der Chemisorption von Stickstoff an Eisenspitzen und anschließender Erwärmung auf 673 K, die Gleichgewichtsflächen (100) und (110) in (111)-Flächen umgelagert werden, die allein aktiv bei der NH_3 -Synthese wirken sollen. Da die (111)-Flächen wegen ihrer Struktur einem N_2 -Molekül einen sehr fest gebundenen Adsorptionsplatz anbieten, könnte die β_2 -Phase durchaus an diesen Flächen adsorbiert sein. Ein theoretisches Modell von Ruch (64), das die Symmetrie- und Bindungseigenschaften zwischen einem N_2 -Molekül und verschiedenen Eisenflächen betrachtet, fordert ebenfalls die Chemisorption von Stickstoff auf der (111)-Eisenfläche.

Lediglich Ponec und Knor (16) haben bisher Aussagen über mehrere Adsorptionszustände des Stickstoffs am Eisen gemacht. Mit Hilfe von Messungen des Widerstandes, der Austrittsarbeit und volumetrischen Bestimmungen schließen sie auf drei Adsorptionszustände des Stickstoffs. Sie beobachten eine Adsorption bei 78, 200 und 273 K. Zumindest der Wert für den β_1 -Zustand steht in recht guter Übereinstimmung mit den eigenen Ergebnissen, während die beiden anderen Adsorptionstemperaturen zu tief liegen. Leider lassen die Austrittsarbeitsmessungen keinen Vergleich zu, da keine Belegungsabhängigkeit angegeben ist.

Neben den Massen 28 und 14 von Stickstoff erscheinen während der Desorption im Massenfilter noch die Massen 2, 15, 16. Abb. 16 zeigt die Desorptionsspektren dieser Teilchen nach vollständiger Belegung eines Eisenfilms mit Stickstoff. Die Masse 2 gehört zu Wasserstoff und bleibt während des gesamten Desorptionsvorganges im 10^{-9} Torr-Bereich. Dies entspricht etwa dem Wasserstoffuntergrund im Massenfilter. Lediglich das Ansteigen bei 300 K läßt auf eine geringe Verschmutzung des Eisenfilms mit dieser Gasart

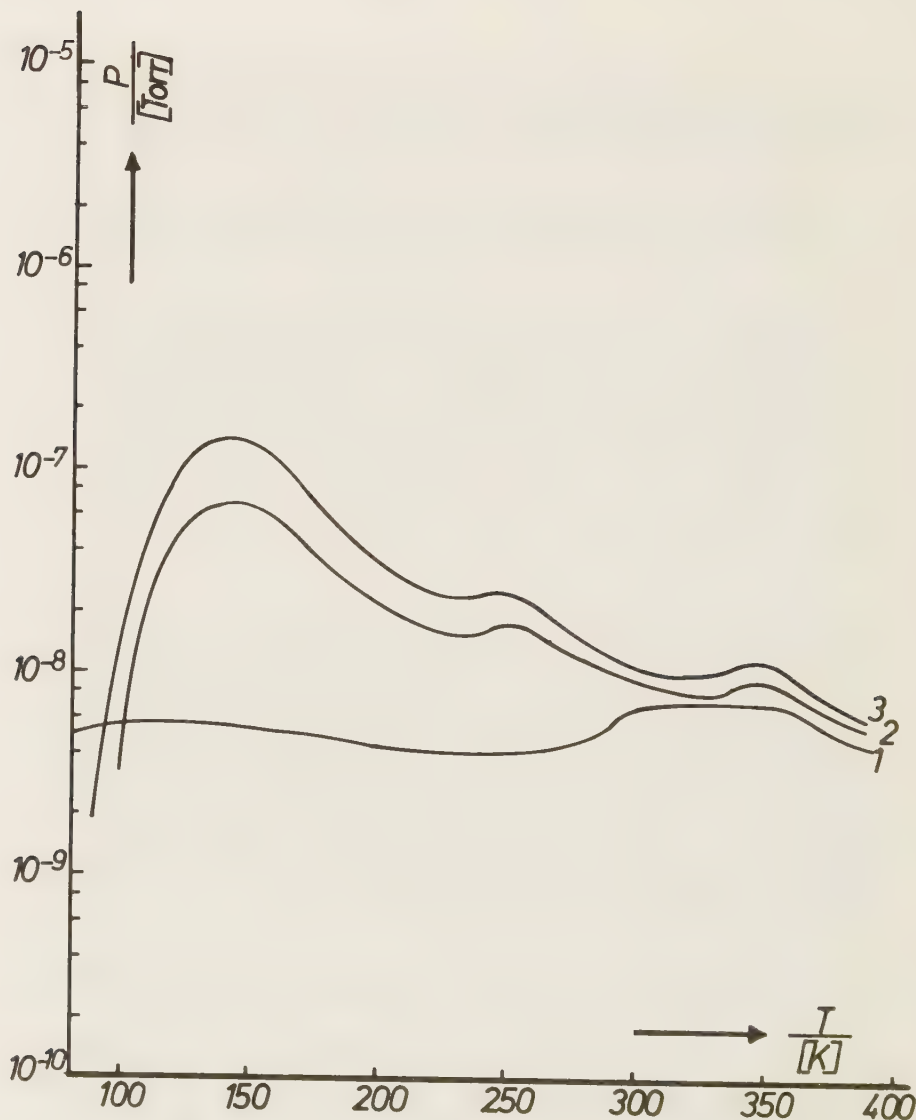


Abb. 16: Desorptionsspektren nach Vollbelegung eines Eisenfilms mit Stickstoff

Kurve 1: Masse 2

Kurve 2: Masse 15

Kurve 3: Masse 16

schließen. Die Kurven 2 und 3 bilden im wesentlichen eine Reproduktion des Stickstoffdesorptionsspektrums in einem niedrigeren Druckbereich. Es handelt sich hier um die Molekülbruchstücke NH^+ und NH_2^+ . Zur Bestimmung der Partialdrucke wurde die Eichkurve von Stickstoff (Masse 14) benutzt.

Wie Blindmessungen ohne Eisenfilm gezeigt haben, entstehen diese Teilchen jedoch nicht an der Filmoberfläche und sind somit keine Vorstufen im Hinblick auf die Ammoniaksynthese an Eisenfilmen. Vielmehr kann man NH^+ und NH_2^+ auch nachweisen, wenn man Stickstoff direkt in das Massenspektrometer gibt. Wahrscheinlich dissoziiert das Stickstoffmolekül an der glühenden Wolframoberfläche der Kathode und reagiert unter Bildung der Radikale NH und NH_2 . Der Wasserstoff ist im Massenfilter als Untergrund mit einem Druck von ca. $3 \cdot 10^{-9}$ Torr immer vorhanden. Da die Entstehung von dem Angebot an Stickstoffmolekeln abhängt, ist auch die Form des vermeintlichen "Desorptionsspektrums" leicht zu verstehen.

4.3. Isotopenmessungen zur Klärung des Bindungszustandes des Stickstoffs am Eisen

Ein vieldiskutierter Schritt der Ammoniaksynthese ist die Frage, ob der Stickstoff am Eisen dissoziativ oder molekular gebunden ist. Die Ergebnisse reichen von einer dissoziativen Adsorption bei niedrigen Belegungen (65) bis zu einer rein molekularen Bindung (66) unterhalb 550 K. Sämtliche Arbeiten mit Stickstoffisotopen wurden bisher an Eisenkatalysatoren für die Ammoniaksynthese ausgeführt. Diese wurden im Regelfall mit Wasserstoff reduziert. Da immer ein beträchtlicher Wasserstoffuntergrund zurückbleibt, haben sich verschiedene Autoren (67,68) mit der Wirkung von Wasserstoff auf die Aktivierung des Stickstoffs beschäftigt. Auch hier ergibt sich noch kein endgültiges Bild, da die Wirkung des Wasserstoffs von vielen Parametern, wie Druck,

Temperatur, Art des Katalysators (promotiert oder unpromotiert) und der Gegenwart anderer gasförmiger Verunreinigungen abhängig ist.

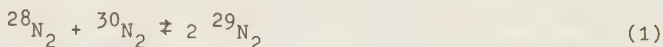
Die vorliegenden Untersuchungen an sauberen, definierten Eisenfilmen schließen die Anwesenheit von Wasserstoff oder Kontaktgiften aus. Es lassen sich Stickstoffisotopengleichgewichte an bekannten Adsorptionszuständen des Stickstoffs am Eisen einstellen und massenspektrometrisch untersuchen.

4.3.1. Analyse des Isotopengemisches $^{28}\text{N}_2$ / $^{30}\text{N}_2$

Das Stickstoffisotopengemisch wird durch Erhitzen von, mit ^{15}N angereichertem Natriumazid der Fa. Roth in der Ampulle A_1 der vorn beschriebenen Ultrahochvakuumapparatur erzeugt. Das Gemisch wird im Quadrupolmassenspektrometer analysiert und es zeigt sich, daß die Partialdrucke der Stickstoffisotopen in folgendem Verhältnis auftreten:

$$p_{^{28}\text{N}_2} : p_{^{29}\text{N}_2} : p_{^{30}\text{N}_2} = 5 : 2 : 1$$

Die zugrundeliegende Reaktion



stellt sich in einem statistischen Gleichgewicht ein, das lediglich von den Ausgangskonzentrationen der Isotopen ^{14}N und ^{15}N abhängt. Wendet man auf die Reaktionsgleichung (1) das Massenwirkungsgesetz an, dann erhält man den Ausdruck:

$$\frac{(p_{^{29}})^2}{p_{^{28}} \cdot p_{^{30}}} = 4 \quad (2)$$

Statt der ausführlichen Schreibweise $^{28}\text{N}_2$ soll im folgenden nur noch die Massenzahl 28 als Index an den Partialdruck p gehängt werden.

Die Anzahl n der Stickstoffmoleküle $^{28}\text{N}_2$ und $^{30}\text{N}_2$ läßt sich mit folgenden Gleichungen beschreiben:

$$n_{28} = \frac{1}{2} (n_{14} - x) \quad (3)$$

$$n_{30} = \frac{1}{2} (n_{15} - x) \quad (4)$$

wobei n_{14} bzw. n_{15} die Anzahl an Stickstoffisotopen ^{14}N bzw. ^{15}N bedeuten, x der Anteil an ^{14}N bzw. ^{15}N ist, der das Stickstoffmolekül $^{29}\text{N}_2$ bildet. Da zwei ^{14}N ein $^{28}\text{N}_2$ geben, muß noch der Faktor $1/2$ erscheinen.

$$n_{29} = x \quad (5)$$

Setzt man die Gleichungen (3), (4) und (5) in das Massenwirkungsgesetz (2) ein:

$$\frac{4 \cdot x^2}{(n_{14} - x) \cdot (n_{15} - x)} = 4 \quad (6)$$

und formt man die Klammerausdrücke etwas um, dann erhält man:

$$\frac{x^2}{n_{14}n_{15} - (n_{14} + n_{15})x + x^2} = 1 \quad (7)$$

Der Ausdruck x^2 fällt heraus:

$$n_{14}n_{15} - (n_{14} + n_{15})x = 0 \quad (8)$$

und für x ergibt sich:

$$x = \frac{n_{14} \cdot n_{15}}{n_{14} + n_{15}} \quad (9)$$

Mit Hilfe der oben berechneten Gleichungen (3), (4), (5) und (9) läßt sich nun das Verhältnis der Partialdrucke der Stickstoffmassen 28, 29 und 30 bestimmen, wenn durch die Adsorption eines nicht im Gleichgewicht stehenden Isotopengemisches an einer Metalloberfläche die N-N-Bindungen dissoziativ getrennt werden und sich deshalb bei der Desorption das statistische Gleichgewicht einstellt.

Als Beispiel soll die Neuverteilung des käuflichen Gemisches mit der ursprünglichen Zusammensetzung

$$p_{28} : p_{29} : p_{30} = 5 : 2 : 1$$

dienen.

Bei einem Verhältnis $^{14}\text{N} : ^{15}\text{N} = 1 : 1$ hätte man eine Druckverteilung von

$$p_{28} : p_{29} : p_{30} = 1 : 2 : 1.$$

Gibt man nun zu der schon vorhandenen Menge an ^{14}N und ^{15}N die gleiche Menge an $^{28}\text{N}_2$, dann erhält man ein Verhältnis $^{14}\text{N} : ^{15}\text{N} = 3 : 1$, oder eine Druckverteilung

$$p_{28} : p_{29} : p_{30} = 5 : 2 : 1,$$

da noch einmal so viel $^{28}\text{N}_2$ wie ursprünglich vorhandenes Gas zugegeben wurde.

Setzt man die Beziehung $n_{14} = 3 n_{15}$ aus dem vorliegenden Isotopenverhältnis in Gl. (9) ein, dann erhält man:

$$x = \frac{3}{4} n_{15}.$$

Hiermit läßt sich aus Gl. (3), (4) und (5) die neue Druckverteilung der Stickstoffisotopen nach der Dissoziation der N-N-Bindungen ermitteln:

$$p_{28} : p_{29} : p_{30} = 9 : 6 : 1$$

Man erkennt ein Anwachsen der Konzentration der Masse 28 um fast das Doppelte, der Masse 29 um das Dreifache, wenn man jeweils auf die Masse 30 bezieht. Sollten sich tatsächlich Stickstoffbindungen während der Adsorption am Eisen lösen, dann wäre es leicht, solche Druckänderungen im Massenfilter zu beobachten.

4.3.2. Meßergebnisse und Diskussion

Um bei der Messung, falls eine Dissoziation der N-N-Bindung eintreten sollte, eine optimale Änderung der Massenzusammensetzung zu bekommen, wird der Gasvorratskolben K_1 mit dem Gemisch der Fa. Roth der Zusammensetzung

$$p_{28} : p_{29} : p_{30} = 5 : 2 : 1$$

gefüllt, in den anderen Kolben K_2 die gleiche Menge reiner Stickstoff der Masse 28 geschleust und die beiden Kolbeninhalte gemischt.

Das Druckverhältnis beläuft sich jetzt zu

$$p_{28} : p_{29} : p_{30} = 13 : 2 : 1$$

und das Verhältnis der Stickstoffisotopen zu

$$^{14}\text{N} : ^{15}\text{N} = 7 : 1.$$

Bei 100 %iger Einstellung des statistischen Gleichgewichts an der Eisenoberfläche sollte sich ein Druckverhältnis der Stickstoffmassen ergeben:

$$p_{28} : p_{29} : p_{30} = 49 : 14 : 1.$$

Das Isotopenverhältnis ist, wie sich leicht nachprüfen läßt, wieder

$$^{14}\text{N} : ^{15}\text{N} = 7 : 1.$$

Man sollte erwarten, daß auch schon ein teilweiser Isotopenaustausch am Eisenfilm zu erkennen wäre.

Abb. 17 zeigt, daß sich die Quotienten $p_{28} : p_{30}$ und $p_{29} : p_{30}$ über den Temperaturbereich einer Desorption von 77 bis 400 K innerhalb der Meßgenauigkeit des Massenfilters nicht ändern. Die Belegung mit Stickstoffisotopen beträgt $\theta = 0,02$, so daß sich im Desorptionsspektrum lediglich der β_1 -Adsorptionszustand an der mit Pfeil gekennzeichneten Temperatur ausbildet.

In Abb. 18 wurde eine Belegung von $\theta = 0,25$ durchgeführt, so daß im parallel dazu aufgenommenen Desorptionsspektrum sämtliche drei Adsorptionszustände γ , β_1 und β_2 an den mit Pfeilen bezeichneten Temperaturen auftreten. Auch hier zeigt sich eine Konstanz des vorher eingestellten Isotopendruckverhältnisses über den gesamten Temperaturbereich. Während sich das Druckverhältnis $p_{29} : p_{30}$ genau um den vorher berechneten Wert 2 bewegt, liegt das Druckverhältnis $p_{28} : p_{30}$ um den Wert 12. Dieser etwas zu kleine Wert kommt dadurch zustande, daß nicht genau die gleichen Mengen an der Stickstoffmasse 28 und dem angereicherten Stickstoff abgemessen wurden, sondern etwas weniger an Masse 28 in den Vorratskolben entwickelt wurde.

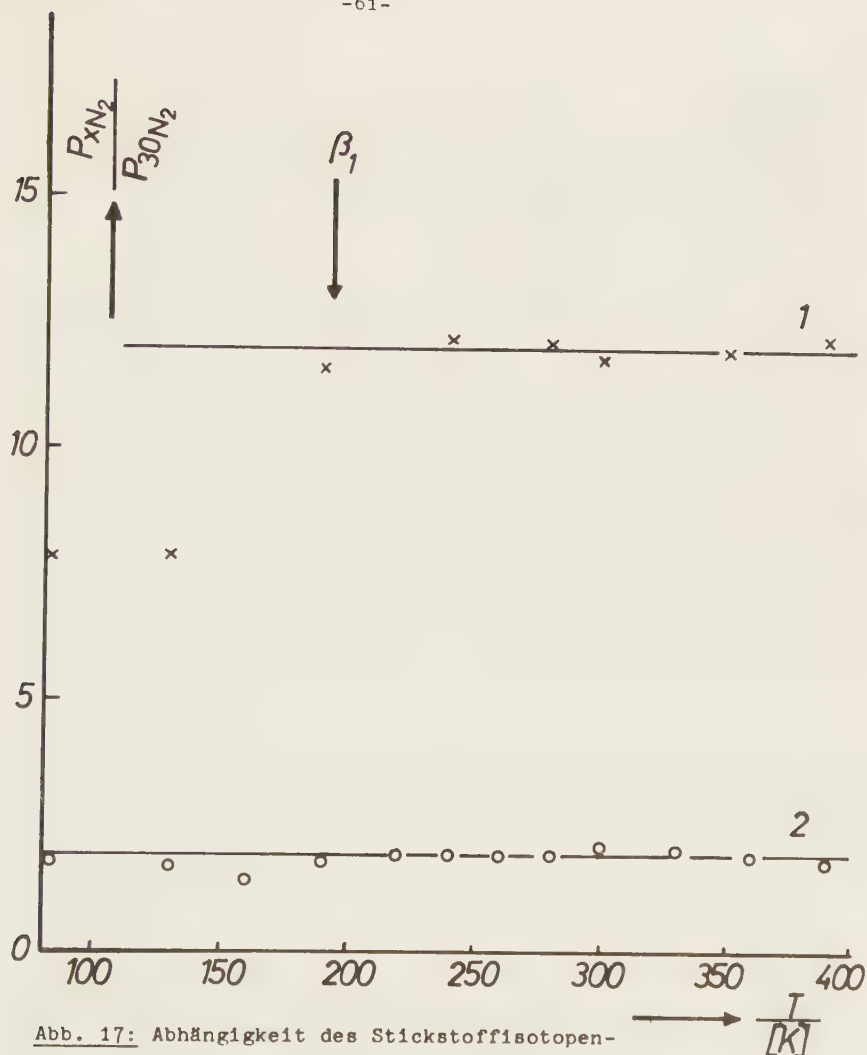


Abb. 17: Abhängigkeit des Stickstoffisotopen-
austausches von der Temperatur,
Belegung $\theta = 0,02$

Kurve 1: $p_{28N_2} / p_{30N_2} = f(T)$

Kurve 2: $p_{29N_2} / p_{30N_2} = f(T)$

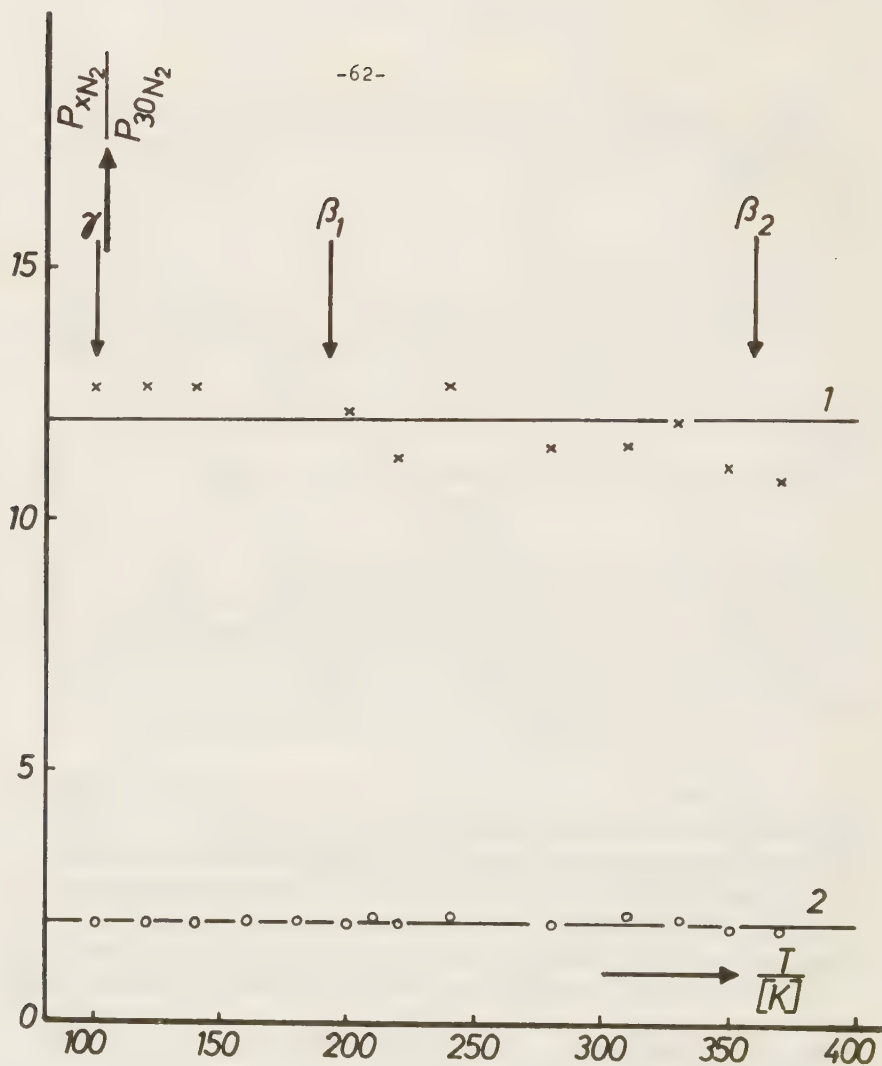


Abb. 18: Abhängigkeit des Stickstoffisotopenaustausches von der Temperatur, Belegung $\theta = 0,25$

Kurve 1: $x = 28$

Kurve 2: $x = 29$

Es liegt beim Physisorptionszustand γ und beim schwach chemisorbierten Adsorptionszustand β_1 , wie zu erwarten, eine molekulare Adsorption vor und sogar bei der stärker gebundenen β_2 -Phase ist keine Veränderung der Isotopenzusammensetzung festzustellen.

Das Stickstoffisotopengemisch wurde anschließend elf Stunden bei Raumtemperatur und dunkelrot glühender Eisenwendel über dem Eisenfilm stengelassen und selbst unter diesen Bedingungen zeigte sich keine Dissoziation der N_2 -Moleküle.

Der Vermutung Trapnells (58,59), daß Stickstoff bei Raumtemperatur an Eisen dissoziativ adsorbiert werde, widerspricht demnach das experimentelle Ergebnis. Da die Dissoziationsenergie des Stickstoffs etwa 200 kcal/Mol beträgt, ist dies allerdings nicht verwunderlich. Die Dissoziationsenergie des Wasserstoffs liegt zum Vergleich bei 103 kcal/Mol. Eine dissoziative Adsorption stellt man an Nickelfilmen (49) erst bei Chemisorptionszuständen fest, die zwischen 310 und 380 K und an Eisenfilmen zwischen 340 und 440 K liegen.

Ebenfalls für eine molekulare Adsorption des Stickstoffs an Eisen sprechen Infrarotspektren von Oberflächenkomplexen, die bei der Wechselwirkung zwischen einer N_2 - H_2 -Mischung und einem Fe-MgO Katalysator bei 683 K aufgenommen wurden (11). Es wurden hauptsächlich teilweise hydrierte Stickstoffmoleküle gefunden, die ähnliche Bindungen wie Hydrazin aufweisen.

W.A. Schmidt (10) zeigte mittels Felddesorption an Eisenspitzen, daß N_2H als erstes Reaktionsprodukt zwischen N_2 und H_2 gebildet wird und Brill (9,63) stellte fest, daß bei der bevorzugten Adsorption von Stickstoff an (111)-Eisenflächen das Adsorpt ebenfalls molekular vorliegt.

5. Adsorption und Desorption im System Eisen/Wasserstoff

5.1. Änderung des elektrischen Widerstandes bei der Adsorption von Wasserstoff

5.1.1. Meßergebnisse und Diskussion

In Abb. 19 ist der charakteristische Verlauf der Änderung des spezifischen Widerstandes eines Eisenfilmes bei der Belegung mit Wasserstoff wiedergegeben. Der Film hat eine Schichtdicke von $262 \text{ \AA}$, wurde bei 373 K getempert und bei 77 K mit Wasserstoff belegt. Man erkennt einen Anstieg des Widerstandes bis $\Delta \rho_{\text{max}} = 0,2 \text{ \mu}\Omega\text{cm}$ und ein anschließendes Absinken, bis bei einer Belegung von etwa $13 \cdot 10^{14} \text{ Molekeln H}_2/\text{cm}^2$ Meßzellenoberfläche keine merkliche Änderung des Widerstandes und keine weitere Wasserstoffadsorption mehr feststellbar sind.

Im Gegensatz zum System Fe/N_2 zeigt der Anstieg der Widerstandskurve im System Fe/H_2 keinen Knick bei Halbbelegung. Es sind schon mehrere Adsorptionssysteme bekannt, die ein ähnliches Verhalten zeigen, wie z.B. Ni/H_2 (49), Ni/D_2 (33) und Ni/CO (38,43). Während man bei hohen Belegungen eines Nickelfilms mit Wasserstoff oder Kohlenmonoxid ein Wiederansteigen des Widerstandsverlaufs nach Erreichen des Minimums messen kann, ist dies in den Systemen Ni/D_2 (33,69) und Fe/H_2 (17) nicht möglich.

Wißmann (41,42,43) überprüfte bisher seine Arbeitshypothese der Streuung der Leitungselektronen an adsorbierten Fremdatomen in erster Linie an Systemen, die einen ähnlichen Widerstandsverlauf wie das Adsorptionssystem Fe/H_2 haben. Ein Vergleich soll nun zeigen, ob das vorliegende System in das bisher gewonnene Bild paßt:

Der durch Streuung der Leitungselektronen bedingte Zusatzwiderstand (vgl. Abschnitt 4.1.) bei kleiner Belegung ergibt sich zu:

$$\Delta \rho = \rho_0 \cdot l_0 \cdot A \cdot \frac{n}{d}$$

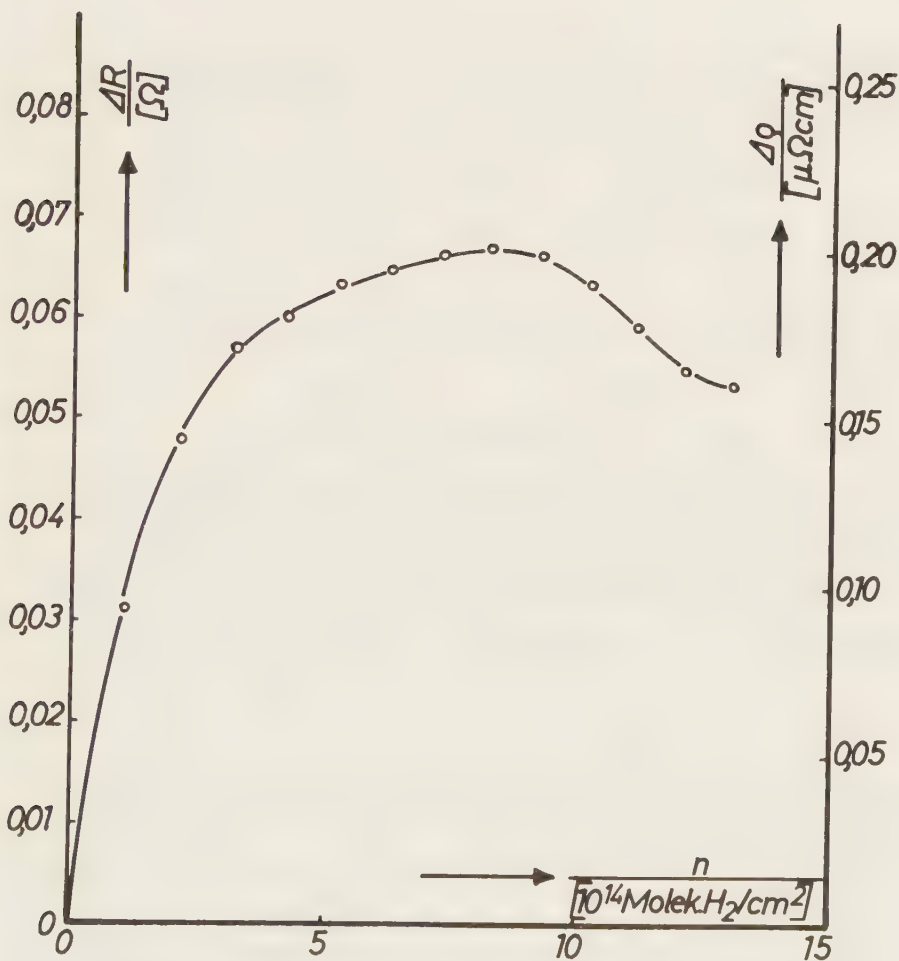


Abb. 19: Widerstandsänderung eines Eisenfilms in Abhängigkeit von der Belegung mit Wasserstoff, Meßtemperatur 77 K, Temperungstemperatur 373 K, Schichtdicke 262 Å.

Abb. 20 zeigt in der Auftragung $d \cdot \Delta\rho$ gegen n für Filme der Schichtdicke 233 und 262 Å eine Prüfung der obigen Gleichung für kleine Belegungen. Die Steigung

$$d \cdot \left. \frac{d(\Delta\rho)}{dn} \right|_{n \rightarrow 0} = k$$

liefert einen Wert für die Konstante $k = \rho_0 \cdot l_0 \cdot A$.

Man sieht, daß die Meßpunkte unabhängig von der Schichtdicke für kleine Belegungen in dieselbe Gerade einmünden. Als Steigungsmaß erhält man

$$k = 2,27 \cdot 10^{-27} \Omega \cdot \text{cm}^4 / \text{Mol.H}_2.$$

Vergleicht man die Widerstandsänderung pro Prozent chemisorbierten Wasserstoffs mit der, die sich beim Zulegieren pro Prozent eines Fremdmetalls ergibt, dann zeigt sich auch hier wieder die Analogie zu binären Legierungen:

$$\Delta\rho / \text{Molekül \%H}_2 = k \cdot 10^{-2} \frac{\rho_{\text{Fe}} \cdot N_L}{M_{\text{Fe}}} = k'$$

$$k' = 1,93 \mu\Omega\text{cm} / \text{Molekül \%H}_2$$

Beim Zulegieren von Nickel zu Eisen ergibt sich entsprechend (47):

$$k' = 1,5 \mu\Omega\text{cm} / \text{Atom \%Ni}$$

In der folgenden Tabelle 1 sind die ermittelten Konstanten k und k' einiger unter Ultrahochvakuumbedingungen vermessener Adsorptionssysteme zusammengestellt:

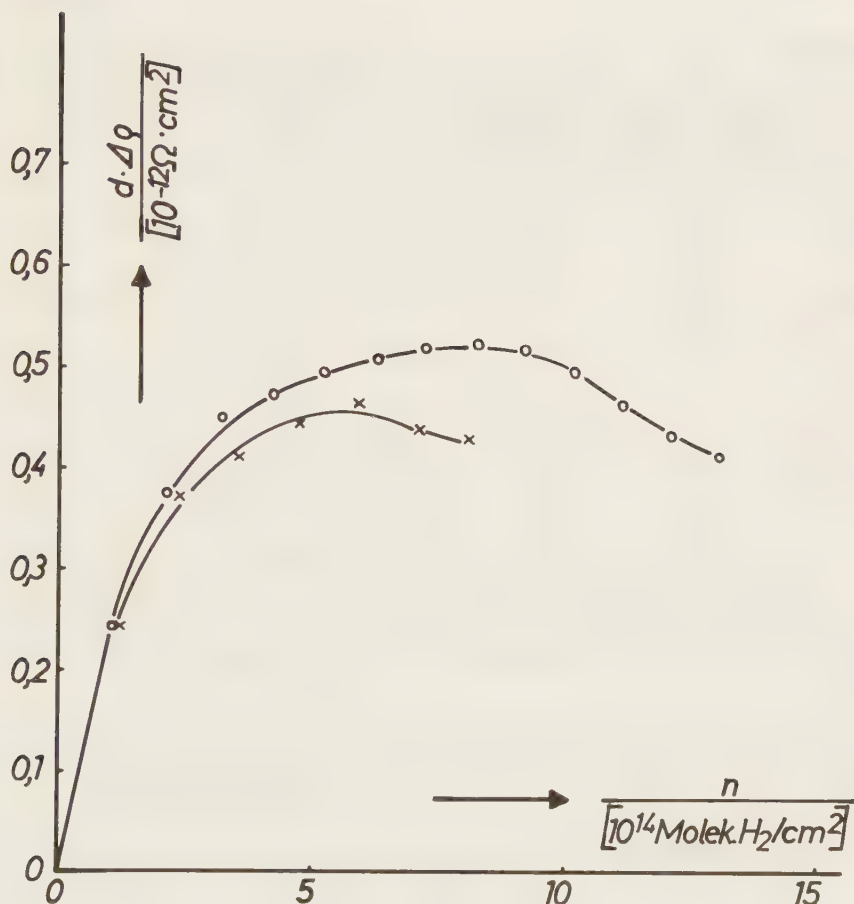


Abb. 20: Änderung des mit der Schichtdicke d multiplizierten spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Wasserstoffbelegung, Temperaturtemperatur 373 K, Meßtemperatur 77 K
x 233 Å, o 262 Å

Tabelle 1

System	Temperungs- temperatur [K]	Meßtempe- ratur [K]	k [$10^{-27} \Omega \text{cm}^4 / \text{M}$]	k' [$\mu \Omega \text{cm} / \%$]	Autor Zitat
Fe/N ₂	373	77	1,59	1,35	diese Arbeit (14)
	298	77	1,4	1,2	
Fe/H ₂	373	77	2,27	1,93	diese Arbeit
Ni/N ₂	298	77	0,68	0,62	(14)
Ni/H ₂	333	273	3,8	3,5	(70)
	343	273	0,9	1,6	(71)
Ni/CO	373	77	1,9	1,75	(38)
	343	273	2,4	2,2	(71)

Man erkennt, daß sich die k - und k' -Werte verschiedener Adsorptionssysteme größenordnungsmäßig durchaus entsprechen.

Vergleicht man jedoch die bei vollkommener Belegung der Oberfläche, also bei, nach Wißmann (43), diffuser Streuung der Leitungselektronen an der Oberfläche, erhaltenen $\Delta \rho_{\text{max}}$ -Werte mit den theoretisch zu erwartenden, so zeigt sich eine erhebliche Abweichung. Bei vollkommen diffuser Streuung ergibt sich:

$$\Delta \rho_{\text{max}} = \frac{3}{16} \cdot \frac{\rho_0 \cdot l_0}{d}$$

Der $\rho_0 \cdot l_0$ -Wert ist der Literatur entnommen (48):

$$\rho_0 \cdot l_0 = 18,6 \cdot 10^{-12} \Omega \cdot \text{cm}^2$$

In Tabelle 2 sind einige, in dieser Arbeit gemessene Werte zusammengestellt:

Tabelle 2

System	Temperungs- temperatur [K]	Meßtempe- ratur [K]	Schichtdicke [Å]	$d \cdot \Delta \rho_{\max}$ [$10^{-12} \Omega \text{cm}^2$]
Fe/N ₂	373	77	51	0,8
	373	77	62	1,05
	373	77	88	1,6
Fe/H ₂	373	77	233	0,46
	373	77	262	0,53
Fe _{theor}				3,5

Die gemessenen $d \cdot \Delta \rho_{\max}$ -Werte liegen durchweg niedriger als der theoretische Wert.

Für die Abweichungen der $d \cdot \Delta \rho_{\max}$ -Werte dürften das in der Theorie verwendete Einbandmodell des freien Elektronengases und die Tatsache, daß die gegenseitigen Wechselwirkungen in der Adsorptionsphase unberücksichtigt bleiben, verantwortlich sein.

5.2. Desorptionsspektren im System Eisen/Wasserstoff

5.2.1. Meßergebnisse und Diskussion

Als besonders brauchbare Methode, um verschiedene Adsorptionszustände eines Gases an einem Metallfilm zu ermitteln, hat sich, wie schon beim System Eisen/Stickstoff (Abschnitt 4.2.) gezeigt, die Aufnahme thermischer Desorptionsspektren erwiesen. Es ist jedoch unerlässlich, die desorbierte Gasphase kontinuierlich mit einem Massenspektrometer zu analysieren. Oftmals werden im Desorptionsspektrum Druckpeaks Adsorptionszuständen des Adsorpts zugeschrieben, die bei exakter Analyse in Wirklichkeit auf die Desorption von Verunreinigungen zurückzuführen sind. Das Adsorp-

tionssystem Ni/H_2 bietet dafür in der Literatur (72,73) Beispiele.

Abb. 21 zeigt das Desorptionsspektrum nach Belegung eines $262 \text{ \AA}$ dicken Eisenfilms mit Wasserstoff bis $\theta = 1,1$ bei 77 K . Beim Erwärmen des Films von 77 bis 500 K zeichnen sich deutlich sechs voneinander unterscheidbare Druckpeaks γ , α_1 , α_2 , α_3 , β_1 und β_2 ab. Das mit einem Ionisationsmanometer gemessene Druckspektrum läßt jedoch keine Aussage darüber zu, welche Peaks dem Wasserstoff zuzuordnen sind. Das in Abb. 21 gezeigte Gesamtspektrum wurde als zweites innerhalb eines dreimaligen Adsorptions- und Desorptionszyklus aufgenommen. Beim ersten Desorptionsvorgang konnte der bei 90 K auftretende γ -Peak ebenfalls gemessen werden. Ebenso wurde bei 140 K der α_1 -Peak festgestellt, während bei 200 K der α_2 - und bei 250 K der α_3 -Zustand bei der Desorption des neu belegten Films nicht auftraten. Die β_1 - und β_2 -Adsorptionsphasen konnten bei beiden Desorptionen beobachtet werden.

Klarer werden die Verhältnisse, wenn man die Partialdrucke mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers aufnimmt. Abb. 22 enthält den Partialdruckverlauf für die bei der Wasserstoffdesorption zusätzlich festgestellten Gase, nämlich Argon, Stickstoff, Methan und Kohlenmonoxid. Offensichtlich ist der α_1 -Peak im Gesamtspektrum einer Argondesorption zuzuordnen. Da die Ultrahochvakuum-Apparatur nach jeder Messung mit Argon belüftet wird, dürfte dies die Ursache für den Edelgasuntergrund sein. Der Stickstoff, der im Gesamtspektrum als α_2 -Peak erscheint, kommt hauptsächlich beim Aufdampfen des Films aus der Eisenwendel, wie entsprechende Gasphasenanalysen gezeigt haben. Beim Entkühlen des Films desorbiert zwar dieser Stickstoff vom Film, läßt sich jedoch nur schwer aus dem Meßzellenteil entfernen, da er an den Glaswänden der Kühlfallen adsorbiert wird und von dort beim Verdampfen des flüssigen Stickstoffs leicht wieder auf den gekühlten Metallfilm zurückkehren kann.

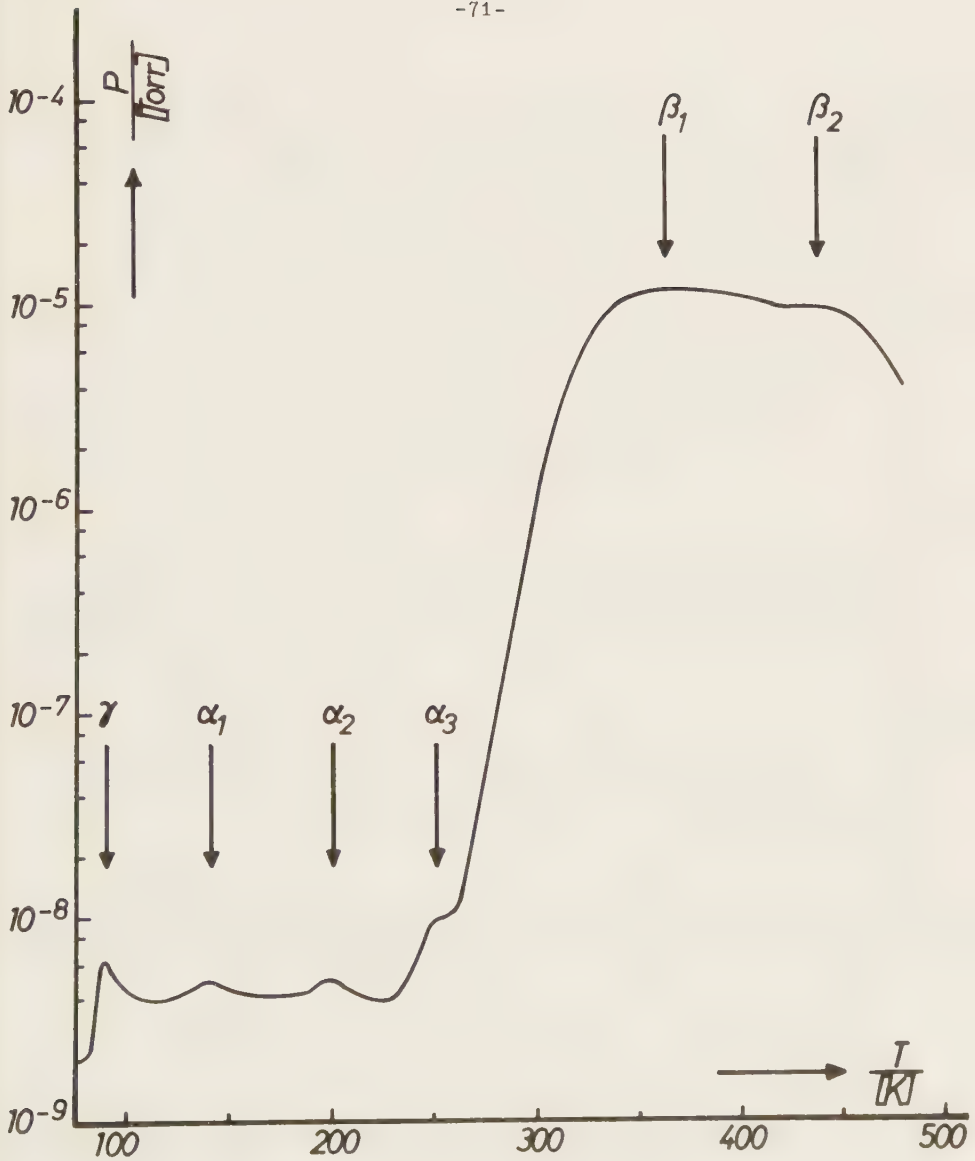


Abb. 21: Desorptionsspektrum nach Belegung eines Eisenfilms mit Wasserstoff bei 77 K, Belegung $\Theta = 1,1$, Temperungstemperatur 373 K, Schichtdicke 262 Å

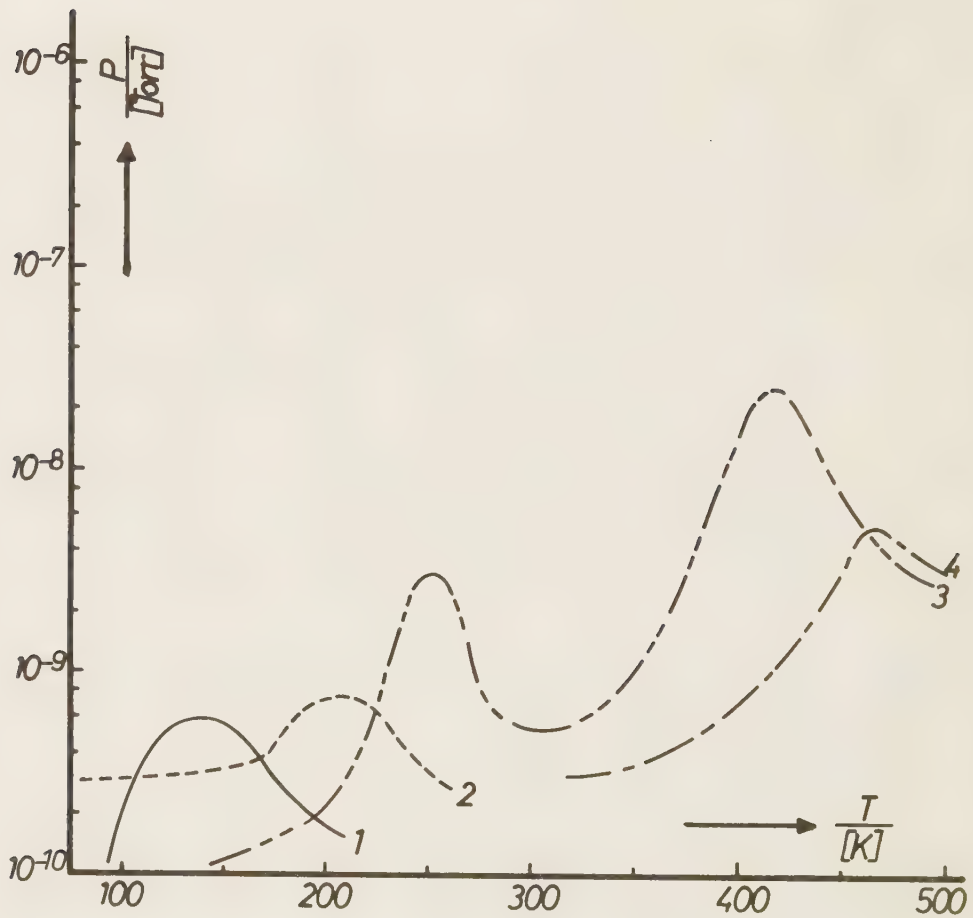


Abb. 22: Desorptionsspektren nach Belegung eines Eisenfilms mit Wasserstoff bei 77 K, Belegung $\Theta = 1,1$

Kurve 1: Argon-Partialdruck; Kurve 2: Stickstoff-Partialdruck

Kurve 3: Methan-Partialdruck; Kurve 4: Kohlenmonoxid-Partialdruck

Etwas schwieriger läßt sich die Herkunft des Methans erklären. Fest steht, daß sein Partialdruck von Desorptionszyklus zu Desorptionszyklus zunimmt. Papp (38) vermutet, daß das Methan beim Glasblasen aus dem methanhaltigen Stadtgas in die Apparatur kommt. Bei Untersuchungen am System Ni/D₂ (50) wurde schon festgestellt, daß eine zunehmende Verschmutzung des Films eine Erhöhung des Methanpartialdrucks bewirkt, daß also eine Erhöhung der katalytischen Aktivität vorliegt. Ebenso wurde dort Deuteromethan gebildet. Man kann sich die Entstehung des Deuteromethans durch Isotopenaustausch erklären, jedoch bleibt die Frage nach der Zunahme des Methangehaltes von Messung zu Messung damit unbeantwortet. Neben dem α_3 -Peak bei etwa 250 K wird Methan noch bei höheren Temperaturen, etwa bei 420 K desorbiert.

Mit zunehmender Meßdauer tritt eine Verschmutzung des Eisenfilms mit Kohlenmonoxid ein. Es beginnt bei etwa 400 K zu desorbieren und dürfte vor allen Dingen für eine zunehmende Vorbelegung des Eisenfilms verantwortlich sein. Dieses Gas stammt hauptsächlich aus dem Massenfilter.

Da bei den Desorptionen bis 500 K erhitzt wird und hierbei die Verschmutzung des Films mit Kohlenmonoxid schon beträchtlich wird, ist es wenig sinnvoll, an einem Film mehr als zwei Wasserstoffdesorptionen durchzuführen.

Wie man gesehen hat, stellt das Gesamtdesorptionsspektrum in Abb. 21 eine Überlagerung der Desorption von Wasserstoff, Argon, Stickstoff, Methan und Kohlenmonoxid dar. Betrachtet man lediglich den Wasserstoffpartialdruck, dann bleiben noch drei voneinander unterscheidbare Adsorptionszustände γ , β_1 und β_2 übrig.

In Abb. 23 sind verschiedene Wasserstoffdesorptionsspektren von Eisenfilmen aufgetragen. Als Parameter ist die Belegung θ gewählt. Die Kurven 1 und 3 sind an einem 262 Å dicken, bei 370 K getemperten Film aufgenommen worden, die Kurve 2 an einem 95 Å

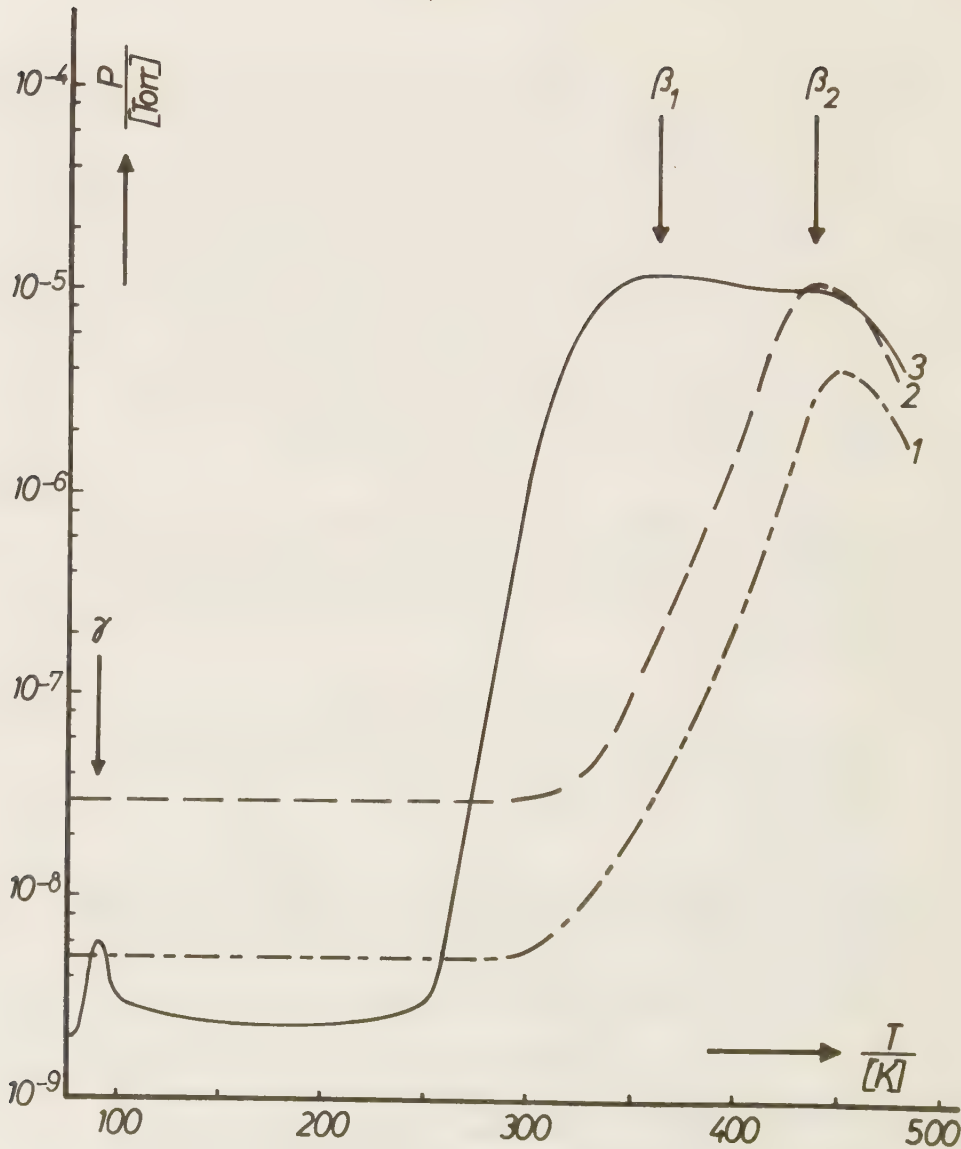


Abb. 23: Desorptionsspektren nach Belegung eines Eisenfilms mit Wasserstoff bei 77 K (Wasserstoffpartialdrucke)
 Kurve 1: $\theta = 0,2$; Kurve 2: $\theta = 0,5$; Kurve 3: $\theta = 1,1$

dieken, bei 300 K getemperten Fe-Film. Die Abb. 24 zeigt, zum Vergleich, die Änderung des spezifischen Widerstandes bei 77 K (Kurve 2) und die differentielle Adsorptionswärme (Kurve 1), gemessen von Geuß (21) bei einer Temperatur von 273 K, jeweils aufgetragen gegen die Belegung θ . Die Pfeile geben die Belegung bei den Desorptionsmessungen in Abb. 23 an.

Bei einem Bedeckungsgrad von $\theta = 0,2$ (Kurve 1 in Abb. 23) setzt die Desorption bei 300 K ein und erreicht ihr Maximum bei 450 K. Es handelt sich um Wasserstoff aus der β_2 -Adsorptionsphase. Bei ihrem Aufbau wird eine anfängliche differentielle Adsorptionswärme von etwa 23 kcal/Mol frei (vgl. Abb. 24).

Beim weiteren Auffüllen dieses β_2 -Adsorptionszustandes bis $\theta = 0,5$ sinkt die Adsorptionswärme nach einer kleinen Stufe, jedoch nicht unter 20 kcal/Mol. Die Belegung $\theta = 0,5$ lag auch dem Desorptionsspektrum (Kurve 2 in Abb. 23) zugrunde. Man erkennt, daß sich das Desorptionsmaximum nur unwesentlich (etwa 15 Grad) nach tieferen Temperaturen verschiebt. Es muß also der gleiche Adsorptionszustand wie bei Kurve 1 vorliegen. Die Höhe des Maximums steigt dagegen auf einen Wert, der mehr als doppelt so hoch liegt, wie der von Kurve 1, entsprechend der mehr als verdoppelten Belegung.

Erhöht man die Belegung nun noch weiter bis zur monomolekularen, so stellt man keine weitere Erhöhung des Druckmaximums fest sondern beobachtet zwei neue Peaks, einen starken β_1 -Peak zwischen 330 und 400 K sowie einen schwachen γ -Peak bei etwa 90 K. Daraus ist zu schließen, daß bei $\theta = 0,5$ der β_2 -Zustand voll aufgebaut war und bei weiterer Erhöhung der Belegung ein β_1 - und ein γ -Zustand neu entstand.

Die differentielle Adsorptionswärme durchläuft in diesem Belegungsbereich ein Plateau bei 18 kcal/Mol, um dann bei der Belegung $\theta \rightarrow 1$ auf sehr kleine Werte abzusinken.

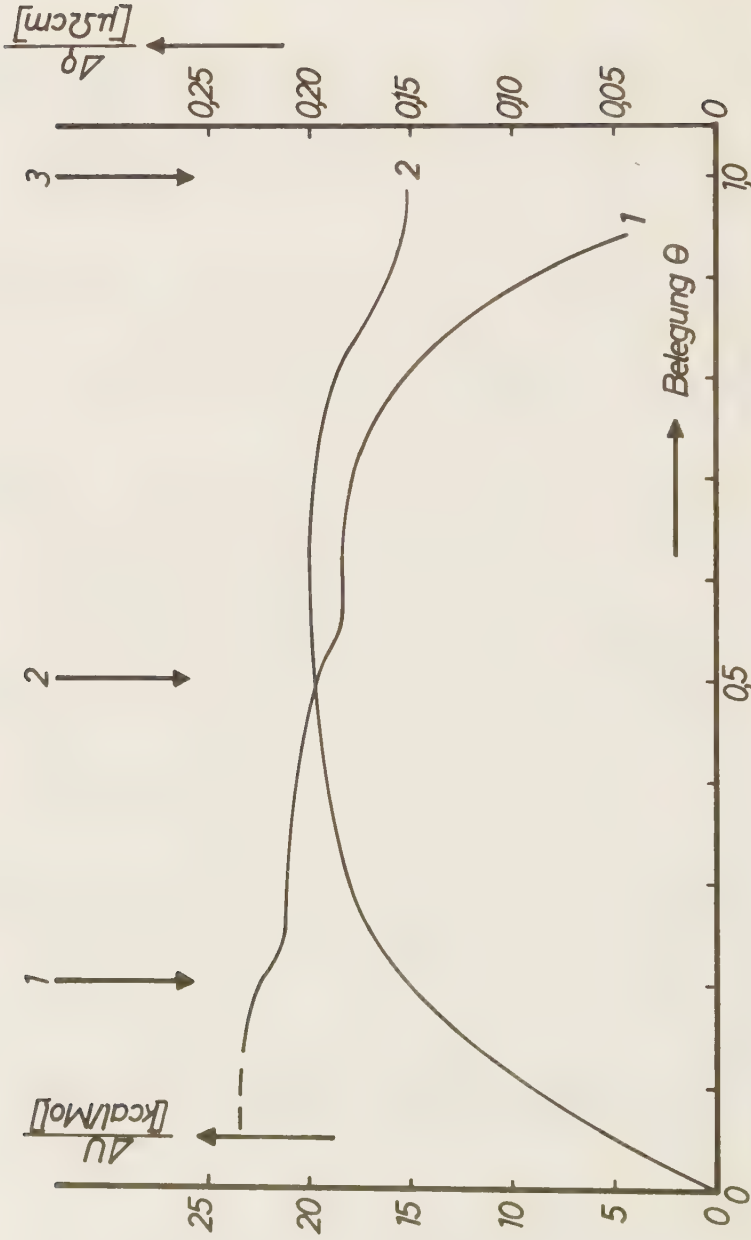


Abb. 24: Adsorptionswärme (Kurve 1) nach Geuß (21) und Änderung des spezifischen Widerstandes (Kurve 2) bei der Belegung von Eisenfilmen mit Wasserstoff
 Kurve 1: $T_T = 343$ K, $M_T = 273$ K; Kurve 2: $T_T = 373$ K, $M_T = 77$ K

Wie sind nun diese experimentellen Befunde zu deuten?

Der Zusammenhang zwischen Widerstandsanstieg (Abb. 24) und Ausbildung der β_2 -Adsorptionsphase ist offensichtlich. Jedoch kompliziert sich das Geschehen, wenn man die Kurve der differentiellen Adsorptionswärme betrachtet. Frühere Untersuchungen der Adsorptionswärme ergaben für Belegungen $\theta \rightarrow 0$ ΔU -Werte von 32 kcal/Mol (23), die mit zunehmender Belegung kontinuierlich absinken. G. Fisch (24) und K.P. Geuß (21) fanden in jüngster Zeit bei Adsorptionswärmemessungen an sehr sauberen Eisenfilmen eine deutliche Strukturierung der Wärmekurve in Abhängigkeit von der Belegung. Nach einer anfänglichen differentiellen Adsorptionswärme von 24 kcal/Mol bildet sich bei einer Belegung $\theta = 0,2$ eine Stufe und anschließend ein neuerliches Plateau aus, wobei die Wärme bis $\theta = 0,5$ lediglich von 21 auf 20 kcal/Mol sinkt. Dieser Befund könnte auf eine Umgruppierung der Adsorptionsphase beim Auffüllen des β_2 -Zustandes hindeuten. Die dazu nötigen Bedingungen, nämlich Mobilität der Adsorptionsphase und ein hinreichendes Platzangebot des Adsorbens sind bei der Temperatur von 273 K, und einer Bedeckung von $\theta = 0,2$ bis $0,5$ sicherlich vorhanden.

Tompkinson al. (74,75) zeigte am System Mo/H₂, daß solche Umgruppierungen bei Mobilität der Adsorptionsphase nichts Ungewöhnliches sind. Allerdings kann dort aus Druckänderungen in den Desorptionsspektren auf solche Vorgänge geschlossen werden, während die Desorptionsspektren in Abb. 23 beim System Fe/H₂ hierüber nichts aussagen. Weitere Adsorptionswärmemessungen bei 77 K geben sicher mehr Aufschluß über die Vorgänge auf dem Eisenfilm bei kleinen Belegungen.

Beim weiteren Belegen des Eisenfilms erreicht der Widerstand ein Maximum und sinkt dann bis zu einem konstanten Endwert ab. Dieses Verhalten ist bereits mehrfach in der Literatur (76,77) bestätigt worden. Das Absinken des Filmwiderstandes vom Maximum bis zum Erreichen des Endwertes dürfte durch die Ausbildung des β_1 -Adsorptionszustandes bewirkt werden.

Der β_1 -Zustand kann nun eine vom β_2 -Zustand unabhängige Adsorptionsphase sein, zum anderen ist es auch möglich, daß sich der Zustand β_2 mit zunehmender Belegung in den β_1 -Zustand umwandelt. Im ersten Fall spricht man von einer Heterogenität á priori wie sie z.B. im Adsorptionssystem Fe/N₂ vorliegt, im zweiten Fall von einer induzierten Heterogenität, wie sie in den Systemen Ni/H₂ (78) und Ni/CO (38) gefunden wird.

Die bisherigen experimentellen Ergebnisse sprechen für eine induzierte Heterogenität. So ist es nicht möglich, bei Belegungen $\theta \geq 0,5$ in den Desorptionsspektren einen β_1 -Zustand neben dem β_2 -Zustand in Form einer dem β_2 -Peak vorgelagerten Wasserstoffpartialdruckstufe nachzuweisen. Es verschiebt sich, wenn man die Belegung erhöht, lediglich die gesamte linke Flanke des β_2 -Zustandes zu niedrigeren Temperaturen, wobei das Druckmaximum bei etwa $1 \cdot 10^{-5}$ Torr erhalten bleibt. Bei Vollbelegung hat sich der β_1 -Zustand aus der β_2 -Adsorptionsphase heraus aufgebaut, und die β_2 -Phase hebt sich nur als Schulter in der Druckkurve des Desorptionsspektrums in Abb. 23 vom β_1 -Zustand ab.

Die Adsorptionswärme wurde für das System Fe/H₂ bisher nur bei einer Temperatur von 273 K gemessen. Wie ein Blick in das Desorptionsspektrum zeigt, ist bei dieser Temperatur jedoch der β_1 -Zustand schon voll ausgebildet. Man kann zur Interpretation der β_1 -Adsorptionsphase also die Abb. 24 Kurve 1 hernehmen. Die Wärmekurve zeigt bei Halbbelegung wieder eine Stufe, die zwischen $\theta = 0,6$ und $0,7$ ein weiteres Plateau ausbildet. Gerade in diesem Belegungsbereich wandelt sich die β_2 - in die β_1 -Phase um. Bei dieser Umwandlung wird zusätzlich Wärme frei, was sich im Auftreten des Plateaus äußert.

Bei Belegungen $\theta \rightarrow 1$ zeigt sich im Desorptionsspektrum Abb. 23 bei 90 K noch ein Physisorptionszustand des Wasserstoffs am Eisen. Der wahrscheinlich molekular gebundene Wasserstoff bewirkt keine Änderung des spezifischen Widerstandes, wie es aus den

Systemen Ni/N_2 bzw. Ni/CO bekannt ist. Über die Größe der Adsorptionswärme bei der Physisorption läßt sich aus Abb. 24 Kurve 1 keine Aussage machen, da die Messung, wie schon erwähnt, bei 273 K durchgeführt wurde und sich bei dieser Temperatur die γ -Adsorptionsphase noch nicht ausbildet. Doch dürfte die Adsorptionswärme dieses physisorbierten Zustandes nicht über 5 kcal/Mol liegen.

6. Adsorption und Desorption von Stickstoff und Wasserstoff auf Duranglasoberflächen

Wie schon in Abschnitt 4.2. beschrieben, treten bei der Adsorption und anschließenden Desorption von Stickstoff an Eisenfilmen bei der Analyse der Gasgemische im Massenfilter die Massen 15 und 16 auf, denen die Radikale NH und NH_2 zugeschrieben werden. Da Zweifel an der Entstehung dieser Teilchen auf dem Film gehegt werden, wird das Verhalten von Stickstoff und eines Wasserstoff-Stickstoff-Gemisches, bezüglich Adsorption, gegenseitiger Verdrängung und Desorption bei laufendem Ionisationsmanometer, in der Meßzelle ohne aufgedampften Eisenfilm untersucht.

6.1. Analyse eines bei Raumtemperatur in der Meßzelle vorhandenen Gasgemisches

Aus dem Gasvorratskolben K_1 werden in die Meßzelle Stickstoffzugaben gegeben, bis ein Stickstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr erreicht ist. Über die Kugelschliffpipette werden aus der Gasphase halbstündlich Proben entnommen und im Massenfilter analysiert. Während der jeweils zwei Stunden dauernden Versuchsreihen läuft das Ionisationsmanometer im Meßzellenteil mit einem Emissionsstrom von 1 mA, so daß ständig der Gesamtdruck abgelesen werden kann. Die Versuche werden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Abb. 25 zeigt das Partialdruckspektrum in Abhängigkeit von der Zeit. Zu Beginn der Meßreihe liegt ein Stickstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr vor. Der Wasserstoffuntergrund im Massenfilter beträgt $4 \cdot 10^{-9}$ Torr. Schon jetzt sind die Massen 15 und 16 mit einem Druck von etwa 2 bzw. $3 \cdot 10^{-9}$ Torr vorhanden.

Im Laufe der Messung sinkt der Stickstoffpartialdruck auf etwa $3 \cdot 10^{-6}$ Torr. Hieran ist eindeutig die Pumpwirkung des Ionisa-

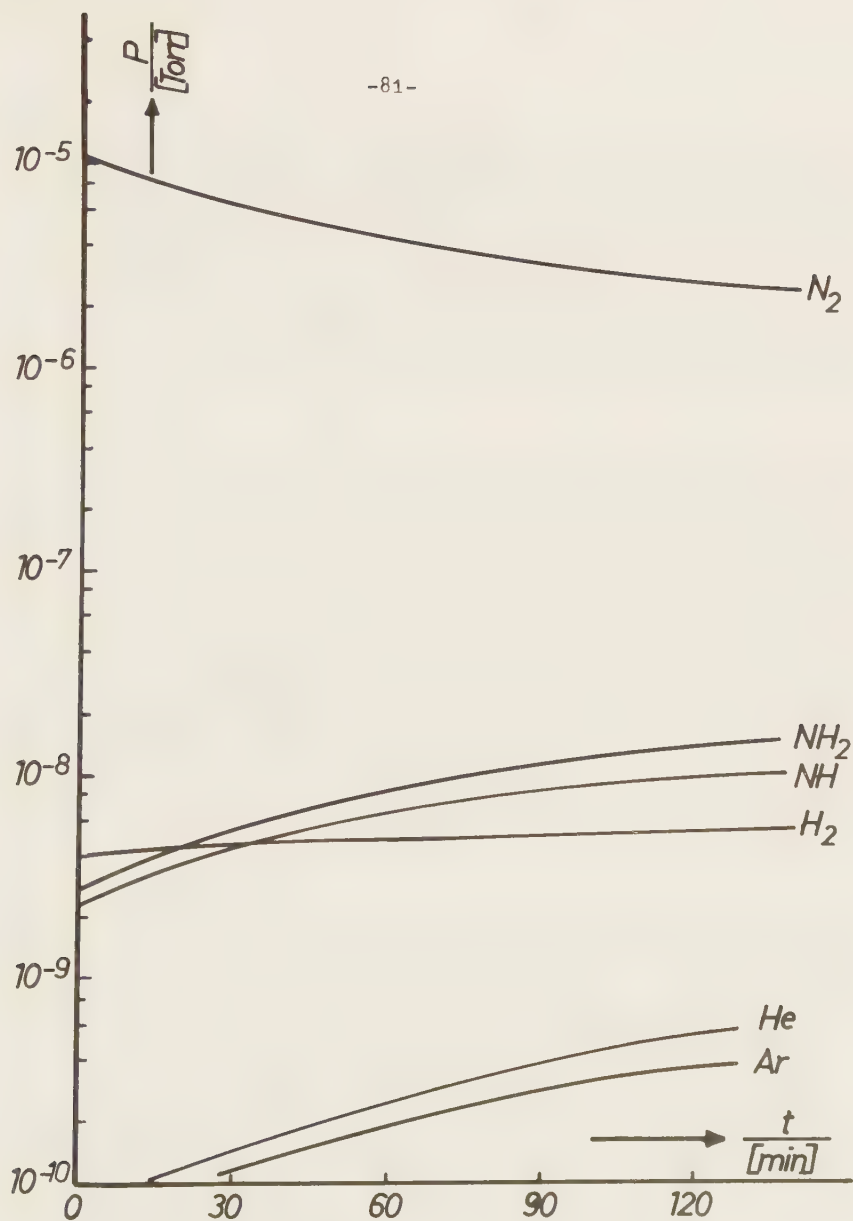


Abb. 25: Zusammensetzung eines bei Raumtemperatur in der abgeschlossenen Meßzelle vorhandenen Gasgemisches in Abhängigkeit von der Zeit t .

tionsmanometers zu erkennen. Der Wasserstoffuntergrund ändert sich während der Messung nur unwesentlich, der Wasserstoff wird offensichtlich laufend aus dem Massenfilter nachgeliefert. Interessant ist, daß die Massen 15 und 16 um das Fünf- bis Sechsfache zunehmen, obwohl kein Eisenfilm in der Zelle aufgedampft ist. Daraus folgt, daß NH und NH_2 mit Sicherheit an der thoriierten Wolframkathode des Ionisationsmanometers und wahrscheinlich auch an der Wolframglühkathode des Massenfilters gebildet werden.

Nach 15 bis 30 Minuten lassen sich im Quadrupolmassenspektrometer die Massen 4 und 40 erkennen, was auf Helium und Argon hindeutet. Während letzteres zum Belüften der Apparatur dient und deshalb noch in sehr geringen Mengen an kälteren Teilen oder Metallteilen der Apparatur adsorbiert ist und sich nach einiger Zeit in der Gasphase des Zellenteils anreichert, ist das Auftreten von Helium so nicht zu erklären. Gentsch (79) stellte bei der Analyse der Restgase über im Ultrahochvakuum aufgedampften Metallfilmen mit Hilfe des Omegatron's ebenfalls nach einiger Zeit ein Ansteigen des Heliumpartialdrucks fest. Er nimmt an, daß das Helium durch die Glaswände der UHV-Apparatur diffundiert. Auch in dem vorliegenden Versuchsergebnis bleibt dies die einzige Erklärung.

Beim nächsten Versuch wird der Einfluß des Wasserstoffpartialdrucks auf die Entstehung von NH und NH_2 untersucht. Es werden etwa gleiche Mengen an Wasserstoff und Stickstoff in die Meßzelle gegeben, wie Abb. 26 zeigt. Nach zwei Stunden ist auf Grund der Pumpwirkung des Ionisationsmanometers der Stickstoffpartialdruck von $2,5 \cdot 10^{-6}$ Torr auf $5 \cdot 10^{-7}$ Torr und der Wasserstoffpartialdruck von $3,5 \cdot 10^{-6}$ Torr auf $3 \cdot 10^{-8}$ Torr gesunken. Der Druck an NH und NH_2 steigt in dieser Zeit auf etwa das Zehnfache des Ausgangsdrucks. Es ist zwar ein etwas schnellerer Druckanstieg der Massen 15 und 16 als in Abb. 25 festzustellen, jedoch ist der Einfluß des hohen Wasserstoffpartialdrucks gering.

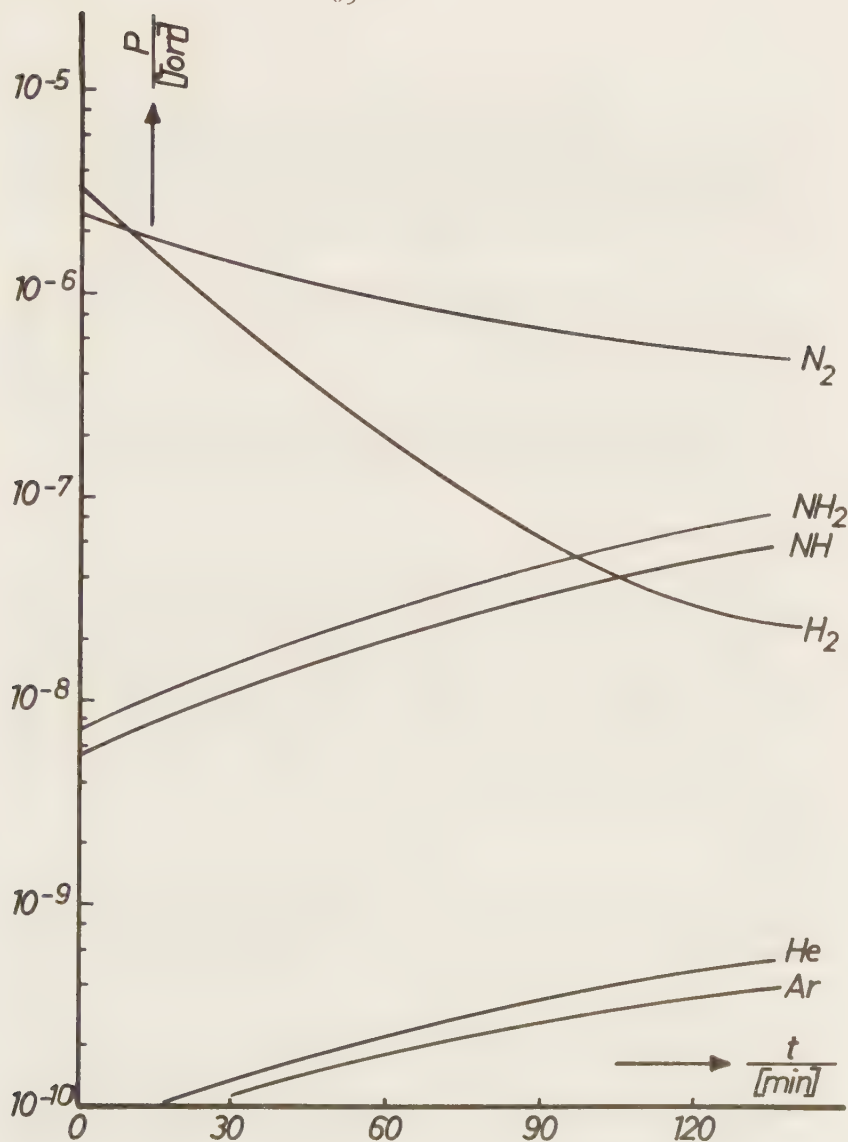


Abb. 26: Zusammensetzung eines bei Raumtemperatur in der abgeschlossenen Meßzelle vorhandenen Gasgemisches in Abhängigkeit von der Zeit t .

Wie der Druckverlauf der Massen 15 und 16 in Abb. 16 (Abschnitt 4.2.) zeigt, scheint er wesentlich stärker vom Stickstoffpartialdruck abzuhängen. Bei Betrachtung der Abb. 16 muß man berücksichtigen, daß bei laufenden Pumpen gearbeitet wird, also das entstehende Gas ständig abgesaugt wird.

Für den Helium- und Argonpartialdruckverlauf gilt wieder das gleiche wie bei Abb. 25.

6.2. Austauschversuche mit Wasserstoff an mit Stickstoff vorbelegten Glaswänden bei 77 K

Um zu prüfen, inwieweit unbedampfte Duranglasoberflächen in der Meßzelle einen Einfluß auf das Meßergebnis bei der Adsorption von Stickstoff und Wasserstoff an Eisenfilmen haben könnten, wird die vollkommen saubere Meßzellenoberfläche mit diesen Gasen belegt. Für einen Vergleich des Aufnahmevermögens und der Bindungsstärke der Gase an Duranglasoberflächen einerseits und an Eisenfilmen andererseits ist es wichtig zu wissen, wieviel Gas maximal adsorbiert wird, ob eine gegenseitige Verdrängung der Gase stattfindet und wo die Desorptionsmaxima liegen.

Zunächst werden in die, auf 77 K eingekühlte Meßzelle sechs Stickstoffzugaben gegeben. Nach jeder Zugabe wird der Gleichgewichtsdruck der Gasphase mit dem Ionisationsmanometer gemessen und mit der Kugelschliffpipette, deren Volumen etwa ein Prozent des Meßzellenteils ausmacht, eine Probe der Gasphase entnommen und massenspektrometrisch untersucht. Anschließend wird die überstehende Stickstoffgasphase abgepumpt und vier Wasserstoffzugaben zugefügt. Die Druckmessung und Probenentnahme erfolgt in gleicher Weise wie oben beschrieben.

In Abb. 27 ist die Menge an zugegebenem Gas auf der Abszisse aufgetragen. Die in der Gasphase vorhandenen Gasteilchen sind auf der Ordinate abzulesen. In jedem Fall wird die gemessene Gasmenge auf einen Quadratcentimeter Meßzellenoberfläche bezogen. Jeder Meßpunkt deutet eine Gaszugabe an.

Man erkennt, daß die erste Stickstoffzugabe fast vollkommen und von der zweiten ein großer Teil von der Glasoberfläche adsorbiert wird. Die weiteren Zugaben erhöhen nur den Druck in der Gasphase, wie der lineare Kurvenverlauf zeigt. Insgesamt werden $7 \cdot 10^{13}$ Molekeln Stickstoff/cm² Oberfläche adsorbiert. Die überstehende Gasphase läßt sich von einem Druck von $1,5 \cdot 10^{-4}$ Torr auf $4 \cdot 10^{-7}$ Torr innerhalb einer halben Stunde abpumpen.

Bei der anschließenden Wasserstoffbelegung wird keine meßbare Gasmenge von der Glasoberfläche mehr aufgenommen, wie der lineare Verlauf der Teilchenzahlen in Abb. 27 zeigt. Außerdem wird in der Gasphase bei den Wasserstoffzugaben kein Anstieg des Stickstoffpartialdruckes festgestellt. Es liegt also keine Verdrängung von Stickstoff durch Wasserstoff vor.

Die bei 77 K adsorbierte Stickstoffmenge von $7 \cdot 10^{13}$ Molekeln/cm² stimmt sehr gut mit der überein, die Ricca (80) und Hobson (81) bei Messungen von Adsorptionsisothermen bei gleicher Temperatur ermittelt haben. Diese beiden Autoren fanden eine isostere Adsorptionswärme für die Physisorption des Stickstoffs an Glas von 6,5 bis 3,5 kcal/Mol.

Obwohl sicherlich noch nicht die gesamte Glasoberfläche mit Stickstoff belegt ist, wird keine meßbare Menge Wasserstoff adsorbiert und logischerweise auch kein Stickstoff von Wasserstoff verdrängt. Dies deutet auf eine wesentlich schwächere Bindung zwischen Wasserstoff und der Duranglasoberfläche hin,

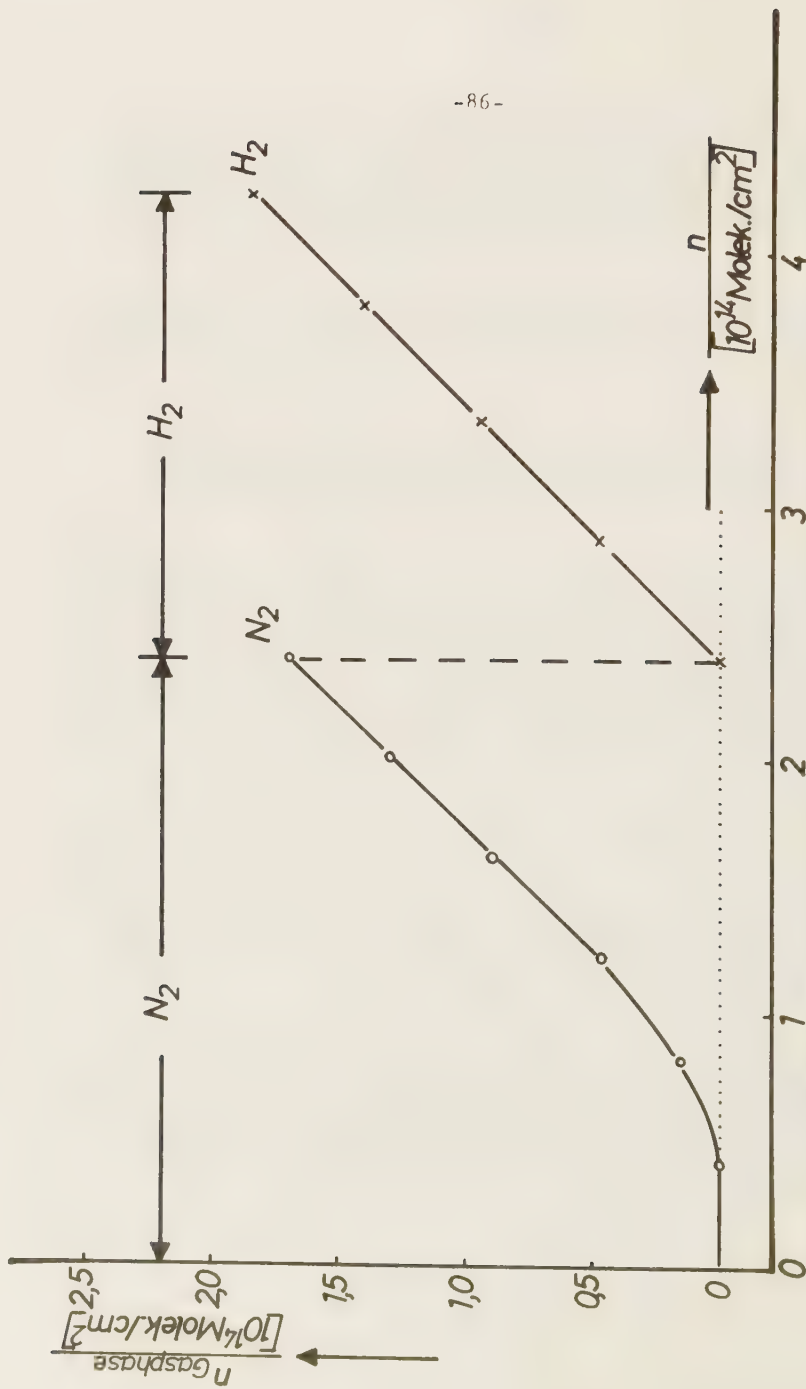


Abb. 27: In der Gasphase vorhandene Stickstoff- und Wasserstoffmenge in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge dieser Gase. Die Belegung wurde in der Meßzelle ohne Eisenfilm bei 77 K durchgeführt.

als sie beim Stickstoff vorliegt. Vollkommen anders stellen sich die Verhältnisse bei der Verwendung von Wasserstoffatomen dar, wie de Boer (82) zeigte. Sie gehen eine starke Adsorptionsbindung mit dem Glas ein, bei der eine Adsorptionswärme von etwa 47 kcal/Mol frei wird.

Aus den vorliegenden Ergebnissen kann geschlossen werden, daß Stickstoff bei 77 K wesentlich stärker von Duranglas adsorbiert wird als Wasserstoff. Wie man sieht, nimmt die unbedampfte Meßzellenoberfläche im Vergleich zur bedampften weniger als ein Zehntel an Stickstoff auf. Wenn man annimmt, daß ein Prozent der Zellenoberfläche beim Bedampfen nicht mit Metall belegt wird, so liegt der Fehler bei auftretenden Adsorptionseffekten unter ein Promille.

6.3. Desorptionsspektren von Stickstoff und Wasserstoff auf Glas

Die, wie in Abschnitt 6.2. beschrieben, mit Stickstoff und einer nicht meßbaren Menge Wasserstoff belegte Meßzellenoberfläche wird nun innerhalb von 20 Minuten von 77 auf 700 K erhitzt.

Abb. 28 zeigt die aufgenommenen Desorptionsspektren. Die Gesamtdruckkurve setzt sich aus drei Druckmaxima bei 110, 460 und 600 K zusammen. Wie aus den Partialdruckmessungen hervorgeht, ist der Niedertemperaturpeak dem Stickstoff, die beiden Hochtemperaturpeaks dem Wasserstoff zuzuordnen. Daneben entstehen, parallel zum Stickstoffdruckmaximum, die Radikale NH_2 und NH in etwa gleichen Mengen. Bei hohen Temperaturen lassen sich noch geringe Mengen Kohlenmonoxid nachweisen.

Der physisorbierte Stickstoff desorbiert etwa bei der gleichen Temperatur von 90 bis 110 K, wie wenn ein Eisenfilm vorhanden wäre. Dies läßt für diesen Adsorptionszustand auf etwa die gleichen schwachen Bindungskräfte zwischen Adsorbens und Ad-

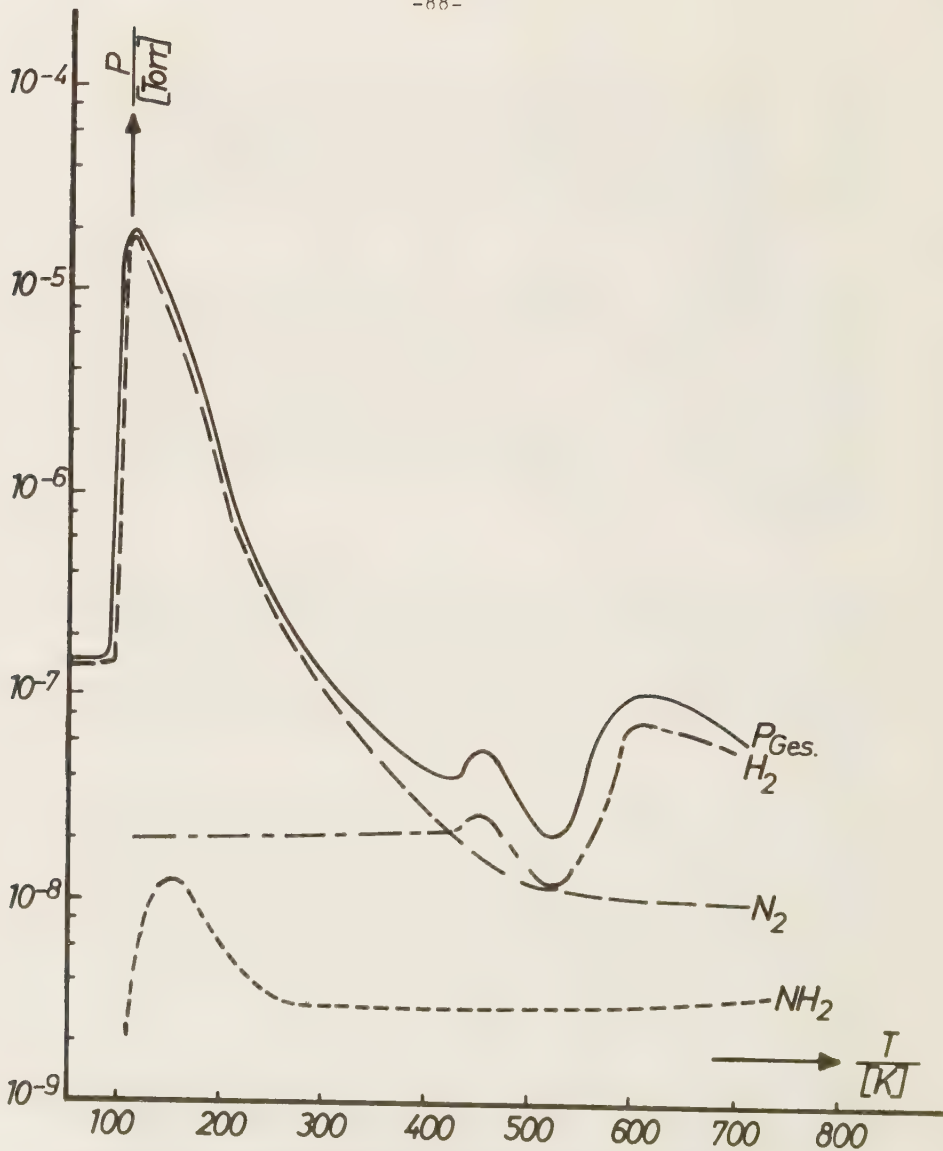


Abb. 28: Desorptionsspektren nach Belegung der Meßzellenoberfläche mit Stickstoff und Wasserstoff bei 77 K.

sorpt schließen. Die gemessenen isothermen Adsorptionswärmen von 6,5 bis 3,5 kcal/Mol stehen damit in Übereinstimmung (80,81). Weitere, bei höheren Temperaturen desorbierende Adsorptionszustände des Stickstoffs an Duranglas treten nicht auf.

Zur Entstehung von NH und NH_2 wurde schon in Abschnitt 6.1. ausführlich Stellung genommen.

Der Wasserstoff desorbiert in zwei, fast 200 K auseinanderliegenden Druckmaxima. Die erste, bei 450 K desorbierende Wasserstoffspezies könnte durchaus einem definierten Adsorptionszustand entstammen, wenn auch seine Menge weit unter einem Promille einer Gaszugabe liegt und deshalb auf Abb. 27 nicht mehr erkennbar ist.

Das zweite ausgedehnte Wasserstoffmaximum dagegen ist sicher keinem definierten Adsorptionszustand zuzuordnen, sondern bei dieser Temperatur dürfte bereits der Zerfall der Wassermolekel an den wenigen Metallteilen in der Meßzelle einsetzen. Das Wasser, das aus dem Glasinnern an die Oberfläche diffundiert, zersetzt sich wahrscheinlich in H- und OH-Radikale, wie dies schon bei wesentlich tieferen Temperaturen an Cu-, Fe- und Nickelfilmen beobachtet wird (83,84).

Die Ergebnisse, die die Adsorption und Desorption von Stickstoff und Wasserstoff an Duranglasoberflächen erbracht haben, sind kurz zusammengefaßt folgende:

1. Die Radikale NH und NH_2 entstehen in vergleichbaren Mengen mit und ohne Eisenfilm, was darauf hindeutet, daß sie sich an glühenden Kathoden des Ionisationsmanometers und des Massenfilters bilden und deshalb nicht als Vorstufe der Ammoniaksynthese am Eisenfilm betrachtet werden können.

2. Stickstoff wird bei 77 K unter einem Druck von etwa $1,5 \cdot 10^{-4}$ Torr mit einer Teilchenzahl von $7 \cdot 10^{13}$ Molekeln/cm² an reinen Duranglasoberflächen adsorbiert. Anschließend zugegebener Wasserstoff wird bei gleicher Temperatur weder in meßbaren Mengen adsorbiert, noch ist er fähig, Stickstoff von der Glasoberfläche zu verdrängen.
3. Stickstoff desorbiert von Duranglas bei einer Temperatur von 90 bis 110 K, was auf einen Physisorptionszustand mit einer bei der Adsorption freiwerdenden Adsorptionswärme zwischen 6,5 und 3,5 kcal/Mol hindeutet. Wasserstoff wird nur an wenigen Stellen der Glasoberfläche in geringen Mengen adsorbiert und hat ein Desorptionsmaximum bei 450 K. Ein weiteres Wasserstoffdruckmaximum dürfte durch die Zersetzung von Wassermolekeln vorgetäuscht werden.

7. Koadsorption von Stickstoff und Wasserstoff bzw. Deuterium auf Eisenfilmen

7.1. Adsorption von Wasserstoff bzw. Deuterium auf mit Stickstoff vorbelegten Eisenfilmen

Wie die Auswertung der Desorptionsspektren des Stickstoffs und des Wasserstoffs am Eisen gezeigt hat, treten neben den ursprünglich zugegebenen Gasen noch Reaktionsprodukte auf, die sich in ihren Massen teilweise überschneiden. Die folgende Tabelle (die Aufzählung der Ionen ist nicht vollständig) soll einen Überblick über die, in den bisherigen Desorptionsspektren gefundenen und bei der Koadsorption zu erwartenden Massen geben:

Tabelle 3:

m/e	N ₂ -Adsorption	H ₂ -Adsorption	N ₂ -H ₂ -Koadsorption	N ₂ -D ₂ -Koadsorption
2	H ₂ ⁺	H ₂ ⁺	H ₂ ⁺	H ₂ ⁺
3				HD ⁺
4	He ⁺	He ⁺	He ⁺	D ₂ ⁺ , He ⁺
12		C ⁺	C ⁺	C ⁺
13		CH ⁺	CH ⁺	
14	N ₂ ⁺⁺	CH ₂ ⁺ , N ₂ ⁺⁺ , CO ⁺⁺	CH ₂ ⁺ , N ₂ ⁺⁺ , CO ⁺⁺	CD ⁺ , N ₂ ⁺⁺ , CO ⁺⁺
15	NH ⁺	CH ₃ ⁺	CH ₃ ⁺ , NH ⁺	CDH ⁺
16	NH ₂ ⁺	CH ₄ ⁺	CH ₄ ⁺ , NH ₂ ⁺	CD ₂ ⁺ , ND ⁺
17			NH ₃ ⁺	CD ₂ H ⁺
18				CD ₃ ⁺ , ND ₂ ⁺
19				CD ₃ H ⁺
20		Ar ⁺⁺	Ar ⁺⁺	CD ₄ ⁺ , ND ₃ ⁺
28	N ₂ ⁺	CO ⁺ , N ₂ ⁺	N ₂ ⁺ , CO ⁺	N ₂ ⁺ , CO ⁺
29			N ₂ H ⁺	
30			N ₂ H ₂ ⁺	N ₂ D ⁺
32				N ₂ D ₂ ⁺
40	Ar ⁺	Ar ⁺	Ar ⁺	Ar ⁺
44			CO ₂ ⁺	

Bei der N_2 - H_2 -Koadsorption ist es auf Grund der gleichen Massen nicht möglich, CH_4^+ und NH_2^+ bzw. CH_3^+ und NH^+ zu trennen. Die Methanbestimmung über die Masse 13 würde wegen des geringen Auftretens an CH^+ zu ungenau. Die Massen 12 und 14 wiederum sind außerdem für Kohlenmonoxid und Stickstoff charakteristisch.

Verwendet man dagegen Deuterium bei der Koadsorption, so gelingt eine Trennung, da Deuteromethan mit der Masse 20 auftritt. Man muß allerdings vorher in einer N_2 - H_2 -Koadsorption prüfen, ob Ammoniak mit der Masse 17 entsteht. Sein Auftreten würde bedeuten, daß man Deuteromethan neben Deuteroammoniak nicht unterscheiden könnte.

Die Konzentration der Teilchen ND^+ und ND_2^+ mit den Massen 16 und 18 läßt sich aus dem Gesamtdruck dieser Massen abzüglich der entsprechenden Deuteromethanbruchstücke CD_2^+ und CD_3^+ ermitteln.

Das Massenspektrum ist bei Verwendung von Deuterium wesentlich komplizierter als bei Zugabe von Wasserstoff, da mit dem immer vorhandenen Wasserstoffuntergrund des Massenfilters jede denkbare Isotopenaustauschreaktion möglich ist, so daß auch die Teilchen CDH^+ , CD_2H^+ , CH_2D^+ , CH_3D^+ , $CH_2D_2^+$ usw. vorkommen. Jedoch erschweren diese Bruchstücke die quantitative Bestimmung von CD_4^+ , ND^+ und ND_2^+ bzw. NH^+ und NH_2^+ nur unwesentlich.

7.1.1. Änderung des elektrischen Widerstandes / Meßergebnisse

Abb. 29 zeigt die Widerstandsänderung eines Eisenfilms von $62 \text{ \AA}$ Schichtdicke bei der Belegung mit $8,5 \cdot 10^{14}$ Molekeln N_2/cm^2 bei 77 K (Kreise). Man erhält die schon bekannte, bei Halbbelegung abknickende Meßkurve.

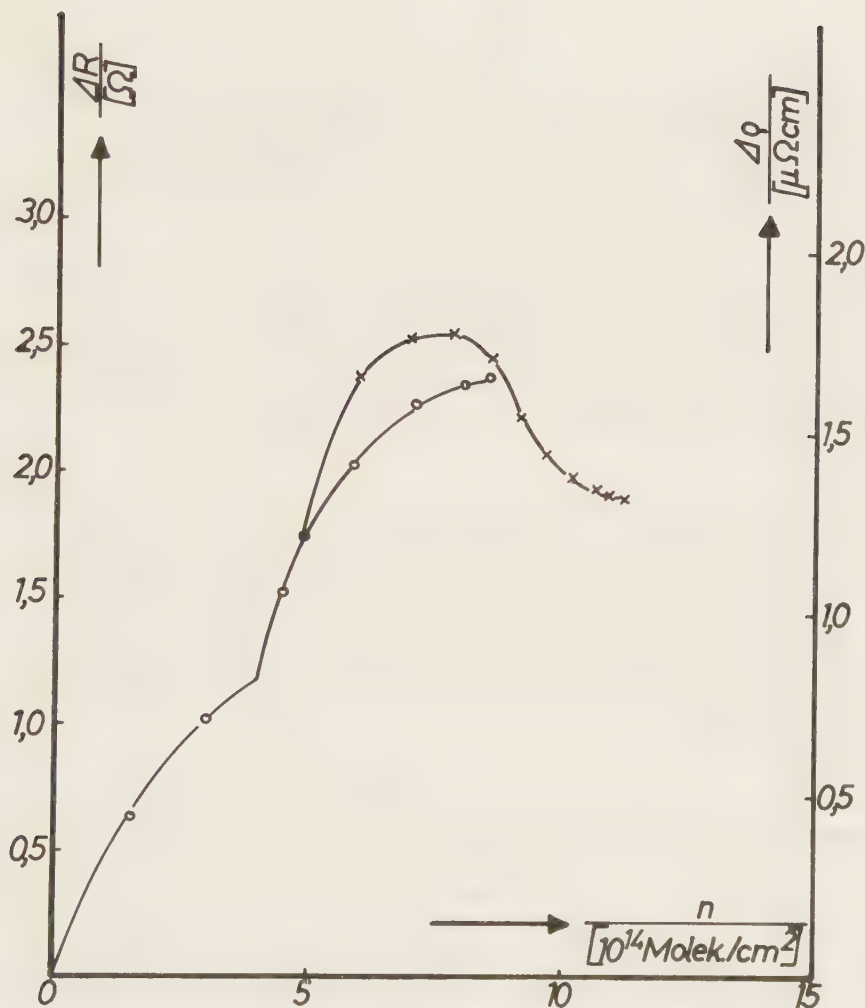


Abb. 29: Widerstandsänderung eines Eisenfilmes bei der Vorbelegung mit Stickstoff (o) und, nach dreißigminütigem Abpumpen, bei der anschließenden Belegung mit Wasserstoff (x), Meßtemperatur 77 K, Temperungstemperatur 373 K, Schichtdicke 62 Å.

Anschließend wird der reversible Teil der Adsorptionsphase etwa eine halbe Stunde abgepumpt. In dieser Zeit wird der Knick der Widerstandskurve nicht ganz erreicht, sondern nur die mit einem ausgefüllten Kreis versehene Stelle der Widerstandskurve bei einer Stickstoffbelegung von $4,9 \cdot 10^{14}$ Molekeln/cm².

Auf diesen Film mit präadsorbiertem Stickstoff werden nun 10 Wasserstoffzugaben gegeben (Kreuze). Die Widerstandskurve des Eisenfilms steigt zunächst bis zu einem Maximum an, fällt dann jedoch rasch wieder ab, bis bei einer Belegung von $6,3 \cdot 10^{14}$ Molekeln H₂/cm² keine merkliche Änderung des Widerstandsverhaltens mehr eintritt.

Ein weiterer Versuch sollte klären, ob sich bei der Koadsorption von Stickstoff und Deuterium an einem 51 Å dicken Eisenfilm ein ähnliches Widerstandsverhalten ausbildet, wie bei der Wasserstoffbelegung. Abb. 30 zeigt die Widerstandskurve. Es wurde experimentell genauso vorgegangen, wie beim vorherigen Versuch. Man sieht, daß sich die beiden Kurven in Abb. 29 und 30 im Prinzip vollkommen gleichen. Es sind keine Isotopieeffekte im Widerstandsverhalten festzustellen.

Betrachtet man die Änderung des Widerstandes nach jeder Wasserstoffzugabe in Abhängigkeit von der Zeit, wie es Abb. 31 darstellt, dann ergibt sich im Gegensatz zu den rein summarischen Kurven in Abb. 29 und 30 ein komplizierteres Bild des Widerstandsverlaufs. Im ansteigenden Ast der Widerstandskurve des Wasserstoffs beobachtet man zunächst nach jeder Zugabe ein sehr schnelles Ansteigen des Widerstandes, der dann im Verlauf von 5 bis 6 Minuten zu einem Endwert absinkt. Im abfallenden Ast der Gesamtwiderstandskurve tritt nach jeder Wasserstoffzugabe ein schnelles Absinken des Widerstandes ein, dem sich ein langsamerer Prozeß bis zum Erreichen des Endwertes anschließt.

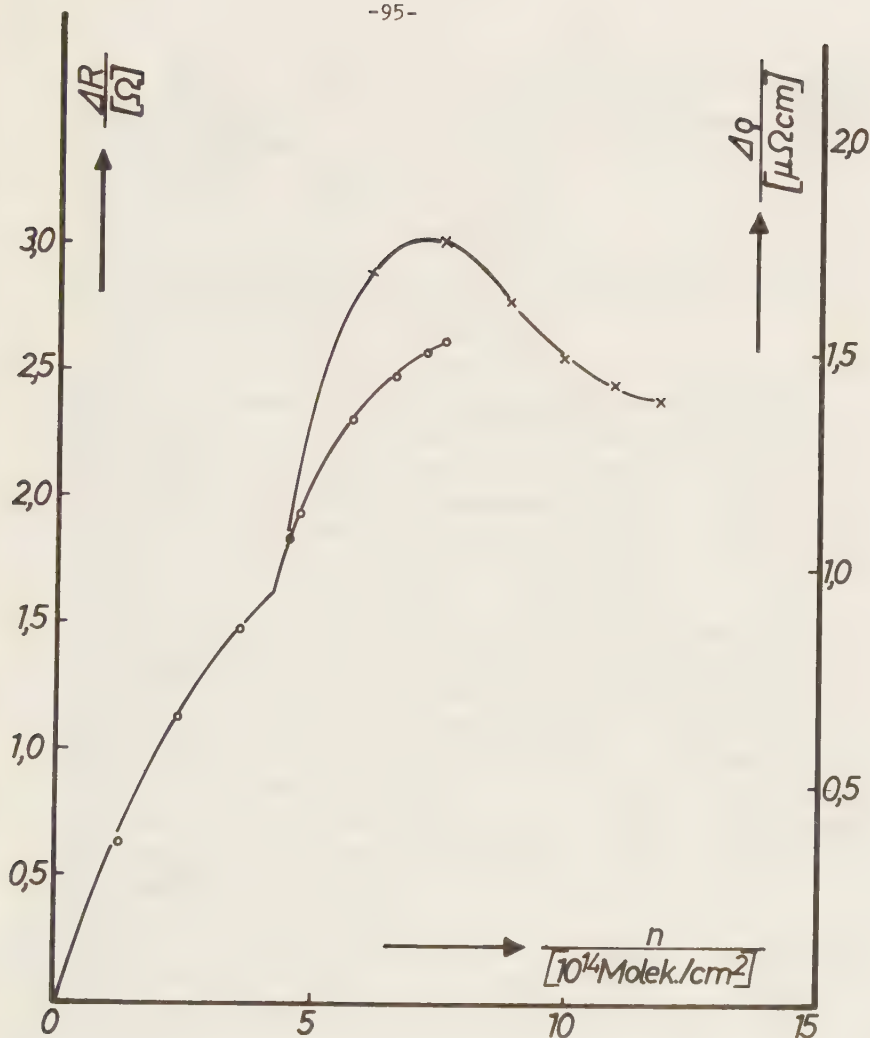


Abb. 30: Widerstandsänderung eines Eisenfilms bei der Vorbelegung mit Stickstoff (o) und, nach dreißigminütigem Abpumpen, bei der anschließenden Belegung mit Deuterium (x), Meßtemperatur 77 K, Temperungstemperatur 373 K, Schichtdicke 51 Å.

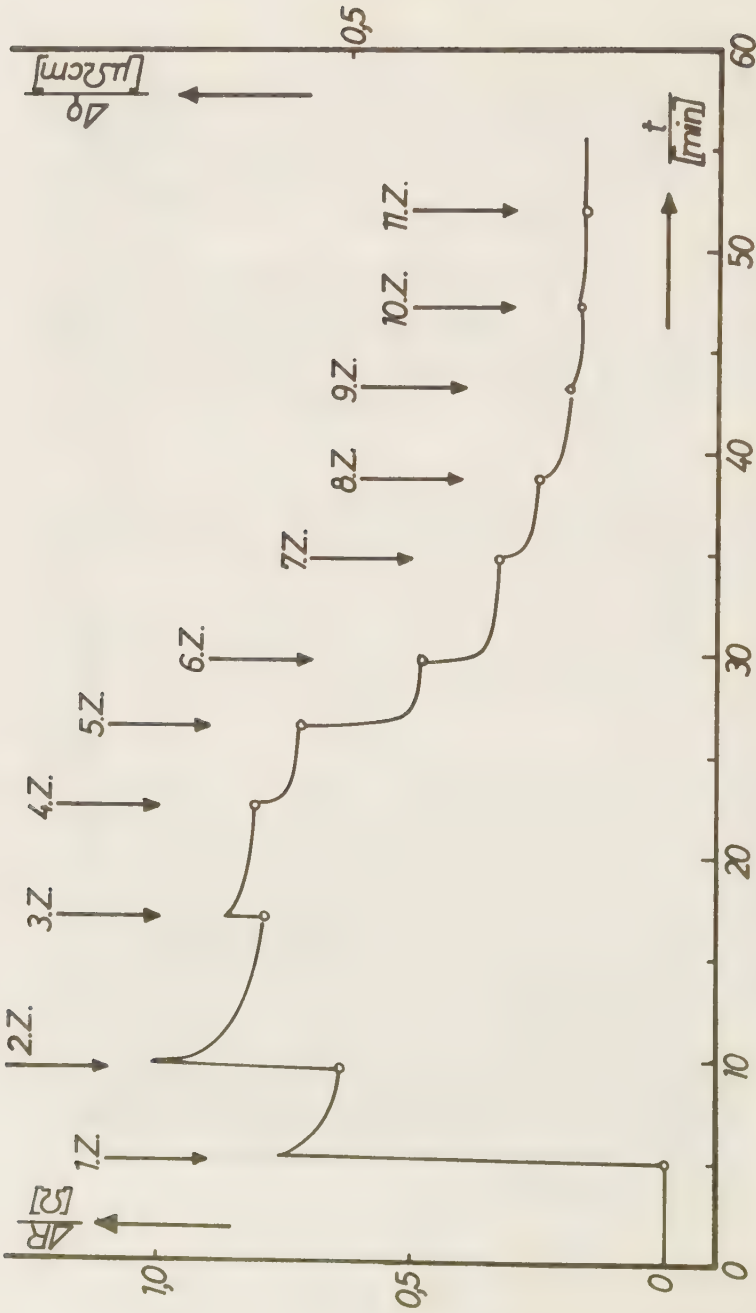


Abb. 31: Zeitverlauf der Widerstandsänderung während der Adsorption von Wasserstoff auf einem mit Stickstoff vorbelegten Eisenfilm, Meßtemperatur 77 K, Temperaturtemperatur 373 K, Schichtdicke 62 Å.

Dieses Widerstandsverhalten zeigt sich sowohl bei der Adsorption von Wasserstoff, als auch von Deuterium nach der Vorbelegung des Eisenfilms mit Stickstoff.

7.1.2. Austausch von Stickstoff durch Wasserstoff auf Eisenfilmen bei 77 K / Meßergebnisse

Um die bei Koadsorptionen tatsächlich auf dem Film ablaufenden Vorgänge von Adsorption, Verdrängung und Austausch erkennen zu können, ist es unerlässlich nach jeder Gaszugabe eine massenspektrometrische Analyse der Gasphase vorzunehmen. Wie schon beschrieben, wird dazu eine Gasprobe von etwa ein Prozent des Meßzellenvolumens mit einer Kugelschliffpipette entnommen und in das Quadrupolmassenfilter geleitet.

In Abb. 32 ist die Zusammensetzung der Gasphase gegen die zugegebene Menge an Stickstoff und Wasserstoff für einen $64 \text{ \AA}$ dicken Eisenfilm aufgetragen. Man erkennt an den kleinen Kreisen die Stickstoffzugaben. Nach sechs Zugaben ist in der Gasphase erstmals ein Stickstoffpartialdruck festzustellen. Insgesamt werden 11 Stickstoffzugaben entsprechend $12 \cdot 10^{14}$ Molekeln N_2/cm^2 auf den Film gegeben, wobei allerdings nur etwa $8,5 \cdot 10^{14}$ Molekeln N_2/cm^2 adsorbiert werden, wie man aus dem weiteren linearen Anstieg der Gasphasenkonzentration sieht.

Die Gasphase und der reversibel gebundene Anteil des Stickstoffs werden abgepumpt, bis etwa $4,5 \cdot 10^{14}$ Molekeln N_2/cm^2 auf dem Film bleiben. Diese Menge ist mit einem waagrechten Pfeil angegeben.

Auf diesen so vorbelegten Film werden 8 Wasserstoffzugaben gegeben. An der mit Kreuzchen versehenen Kurve erkennt man, daß bei der sechsten Zugabe erstmals ein meßbarer Wasserstoffpartialdruck auftritt. Insgesamt werden $10,4 \cdot 10^{14}$ Molekeln H_2/cm^2 auf dem Film gegeben, wovon etwa $8,5 \cdot 10^{14}$ Molekeln H_2/cm^2 adsorbiert werden.

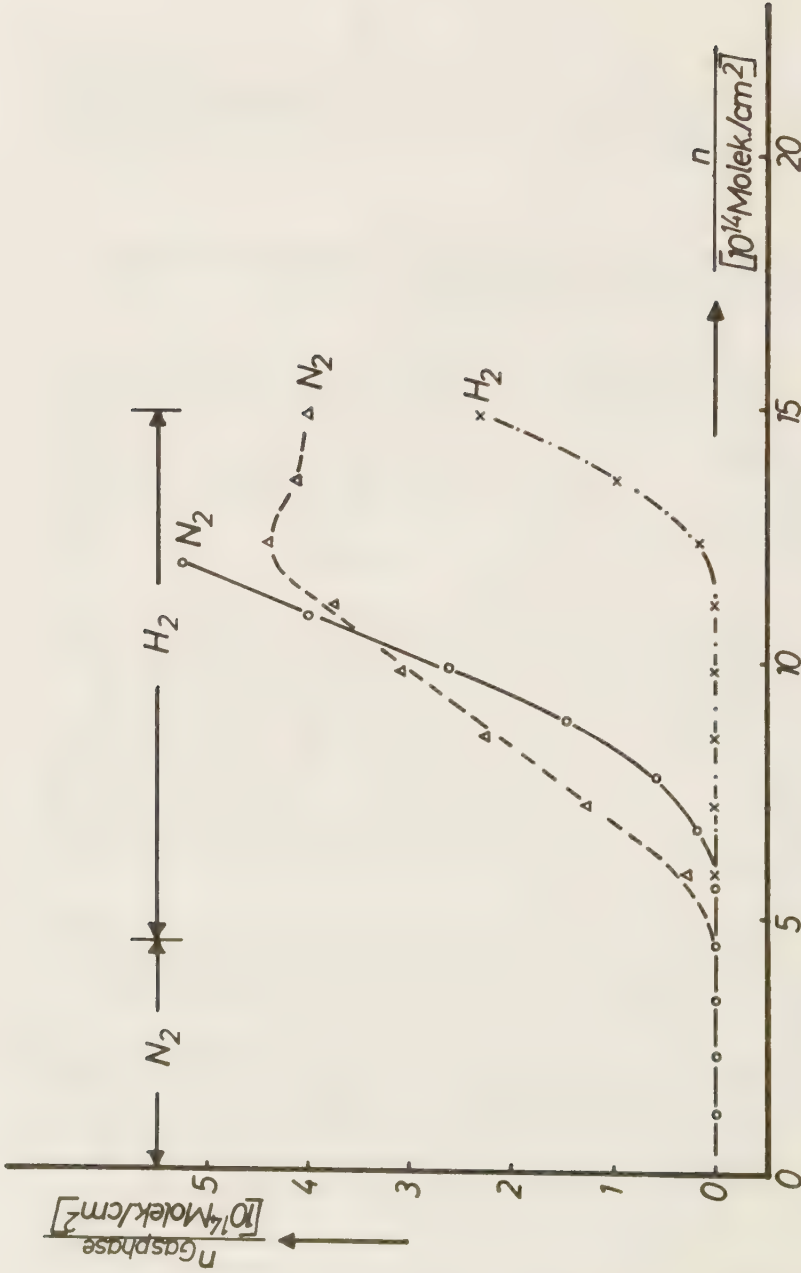


Abb. 32: In der Gasphase vorhandene Stickstoff- und Wasserstoffmenge in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge dieser Gase, Meßtemperatur 77 K, Temperatur 373 K, Schichtdicke 64 Å.

Mit der ersten Wasserstoffzugabe erhöht sich der Stickstoffpartialdruck in der Gasphase, wie die Kurve mit den kleinen Dreiecken zeigt, und er steigt solange an, wie Wasserstoff adsorbiert wird. Mit $4,4 \cdot 10^{14}$ Molekeln N_2/cm^2 in der Gasphase erreicht er seinen Höchstwert, um anschließend etwas abzusinken, was auf eine Readsorption des Stickstoffs zurückzuführen sein dürfte.

Der waagrechte Pfeil mit der Bezeichnung H_2 gibt die insgesamt zugegebene und nicht die tatsächlich adsorbierte Wasserstoffmenge an. Ein ähnliches Adsorptionsverhalten ergibt sich, wenn man statt mit Wasserstoff mit Deuterium den mit Stickstoff präadsorbierten Eisenfilm belegt.

7.1.3. Desorptionsspektren im System Eisen/Stickstoff, Wasserstoff bzw. Deuterium / Meßergebnisse

Die nach den Wasserstoff- oder Deuteriumzugaben in der Gasphase vorhandenen Stickstoff- und Wasserstoffmolekeln werden abgepumpt. Auf dem Film verbleibt dann Wasserstoff (bzw. Deuterium) und ein geringer Rest an Stickstoff.

In Abb. 33 ist als durchgezogene Kurve das Desorptionsspektrum zu erkennen, das man erhält, wenn man einen solchen mit Deuterium und Stickstoff vorbelegten Eisenfilm von 51 Å Dicke von 77 K ausgehend erwärmt.

Aus den Partialdruckkurven sieht man, daß der Stickstoff bei etwa 100 K ein Desorptionsmaximum ausbildet. Ein weiterer, als Schulter erkennbarer Adsorptionszustand, folgt bei etwa 200 K. Danach fällt der Stickstoffpartialdruck schnell ab.

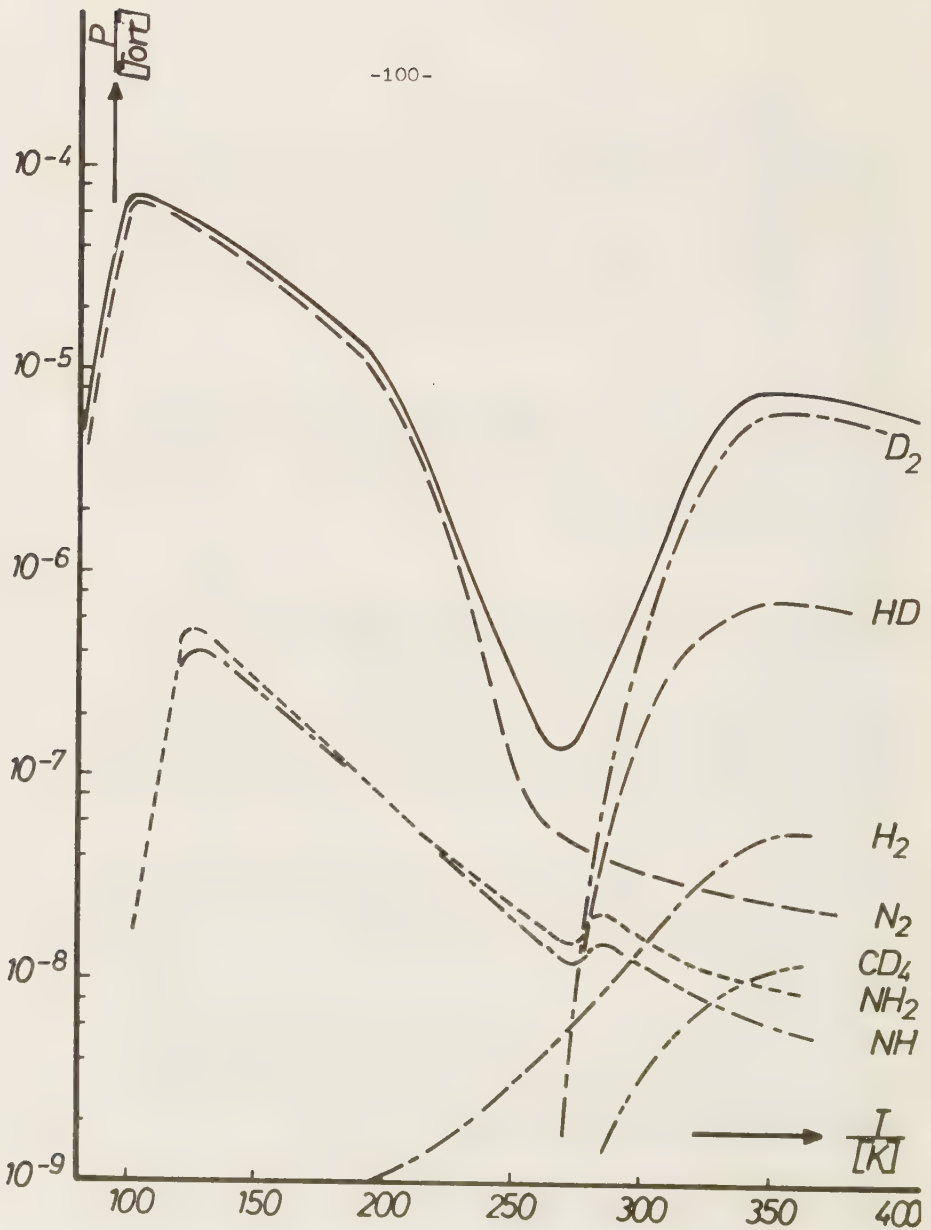


Abb. 33: Desorptionsspektren nach Vollbelegung eines 51 Å dicken Eisenfilms mit Stickstoff bei 77 K und, nach Abpumpen des reversiblen Stickstoffanteils, anschließender Vollbelegung mit Deuterium.

Bei 270 K verzeichnet man ein Ansteigen des Deuteriumpartialdrucks. Bei etwa 350 K ist das Druckmaximum erreicht. Der anschließende Abfall des Deuteriumpartialdruckes erfolgt nur sehr allmählich.

Neben den beiden zugegebenen Gasen Stickstoff und Deuterium, lassen sich im Massenfilter noch eine Vielzahl anderer Massen nachweisen. Wie schon beim reinen Stickstoffdesorptionsspektrum erscheinen wieder die Massen 15 und 16 für NH und NH_2 . Ihre Partialdrucke verlaufen im wesentlichen parallel dem Stickstoffpartialdruck. Der im Massenfilter und in der Apparatur vorhandene Wasserstoffuntergrund spiegelt sich auch im Desorptionsspektrum wieder und bewirkt zusammen mit Deuterium das Entstehen der Masse 3, nämlich HD. Ab einer Temperatur von 270 K zeigt das Auftreten der Massen 20 und 18, die Masse 16 ist schon vom NH_2 her vorhanden, daß nun offensichtlich Deuteromethan desorbiert. Der Deuteromethanpartialdruck steigt bis 370 K auf etwa $1,5 \cdot 10^{-8}$ Torr an und bleibt bei weiterer Temperaturerhöhung bei diesem Druck stehen.

Um zu prüfen, ob bei der Koadsorption von Stickstoff und Wasserstoff an Eisenfilmen Ammoniak mit der Masse 17 entsteht, wurde an dem $64 \text{ \AA}$ dicken Eisenfilm der Abb. 32 eine Desorption durchgeführt. In dem untersuchten Temperaturbereich von 77 bis 450 K konnte im Massenspektrum zwar wieder NH und NH_2 , jedoch kein Ammoniak mit der Masse 17 nachgewiesen werden. Daraus kann geschlossen werden, daß die bei der Adsorption auftretende Masse 20 von Deuteromethan und nicht von Deuteroammoniak stammt.

7.1.4. Diskussion der Meßergebnisse

Die Änderung des elektrischen Widerstandes bei der Adsorption von Stickstoff auf Eisen wurde schon im Abschnitt 4.1. ausführlich diskutiert. Abweichend vom Widerstandsverhalten des reinen

Eisenfilms bei der Adsorption von Wasserstoff ist das Widerstandsverhalten des mit Stickstoff vorbelegten Eisenfilms. Aus Abb. 29 und 30 geht hervor, daß zwar ebenfalls ein Widerstandsmaximum erreicht wird, doch ist der Anstieg der Kurve niedriger und der Abfall nach Erreichen des Maximums stärker ausgeprägt als beim nicht mit Stickstoff vorbelegten Eisenfilm.

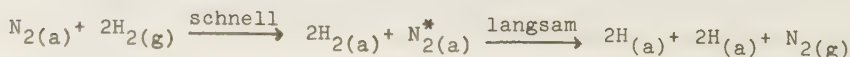
Dies ist eine Folge der $4 \cdot 10^{14}$ Molekeln N_2/cm^2 , die durch $8,5 \cdot 10^{14}$ Molekeln H_2/cm^2 ausgetauscht werden (Abb. 32). Der Verdrängung der Stickstoffmolekel entspricht ein Widerstandsabfall von etwa 1 Ω . Da sich der Austausch gleichmäßig auf drei Wasserstoffzugaben vor und nach dem Widerstandsmaximum in Abb. 29 verteilt, erklärt sich auch, daß gegenüber der Wasserstoffadsorption an reinen Eisenfilmen das Maximum um 0,5 Ω zu niedrig liegt und das Ausmaß des Abfalls um 0,5 Ω zu groß ist.

Betrachtet man den Zeitverlauf der Widerstandsänderung während der Adsorption von Wasserstoff auf einem mit Stickstoff vorbelegten Eisenfilm in Abb. 31, dann erkennt man nach jeder Gaszugabe deutlich zwei nacheinander ablaufende Vorgänge.

Vor dem Widerstandsmaximum ist nach jeder Wasserstoffzugabe ein schneller Anstieg und nach dem Maximum ein schneller Abfall des Widerstandes festzustellen. Dieses Verhalten dürfte eine Folge der Wasserstoffadsorption und der Ausbildung der relativ starken Chemisorptionsbindung sein.

Das langsame Absinken des Widerstandes bis zu seinem Endwert dürfte der allmählichen Desorption der in ihrer Adsorptionsbindung schon gelockerten Stickstoffmolekeln vom Film zuzuschreiben sein.

Diese Substitutionsreaktion läßt sich an Hand folgenden Schemas darstellen:



Hierbei ist schon berücksichtigt, daß, wie die Austauschversuche ergeben haben, zwei Wasserstoffmoleküle aus der Gasphase (g) ein adsorbiertes (a) Stickstoffmolekül verdrängen. Der Stern* gibt an, daß sich der Stickstoff zwar noch auf dem Film befindet, seine Bindung jedoch durch den adsorbierten Wasserstoff schon stark geschwächt ist.

Ob der Wasserstoff nach dem ersten Schritt atomar gebunden vorliegt, oder erst nach dem zweiten Schritt dissoziiert, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden.

Little, Quinn und Roberts (85) untersuchten die Verdrängung von Wasserstoff durch Stickstoff an Molybdänfilmen mit Messungen des Oberflächenpotentials und Gasphasenanalysen und fanden für diesen Vorgang einen ebenfalls zweistufigen Mechanismus. Cukr, Merta, Adamek und Ponec (76) erklärten den Widerstandsverlauf bei der Verdrängung von Wasserstoff durch Kohlenmonoxid an Eisenfilmen ähnlich und nehmen weiterhin einen Zwischenzustand mit einem schwächer gebundenen Wasserstoff an. Zum gleichen Ergebnis kommen Papp (38) und Schroll (86) beim Austausch von Deuterium durch Kohlenmonoxid an Nickelfilmen auf Grund von Messungen des Widerstandes und der Adsorptionswärmen.

Einen ähnlichen Widerstandsverlauf, nämlich die Ausbildung eines spitzen Maximums und ein anschließender Widerstandsabfall nach jeder Gaszugabe wurde schon früher häufig beobachtet, jedoch zeigt sich, daß bei verschiedenen Systemen das gleiche Widerstandsverhalten oftmals vollkommen andere Ursachen haben kann.

U. Richter (14) bemerkte diesen Effekt beim System Fe/N_2 und Ni/N_2 und führte ihn auf eine ungleichmäßige Verteilung des Adsorbats auf dem Adsorbens zurück und tatsächlich verschwand er, wenn die Gase über eine Gasbrause in die Meßzelle eingelassen wurden. In den Adsorptionssystemen Ni/H_2 (39,87) und

Ni/D₂ (33) konnte im abfallenden Ast der Widerstandskurve das gleiche Verhalten gefunden werden und wurde hier mit der Chemisorption der H₂-Moleküle, mit anschließender Dissoziation und Diffusion der Bruchstücke zu den nächstliegenden Adsorptionsplätzen erklärt.

Wie aus Abb. 32 hervorgeht, bleiben nach dem Abpumpen des reversiblen Stickstoffanteils und der Verdrängung durch Wasserstoff noch $0,5 \cdot 10^{14}$ Molekeln N₂/cm² auf dem Eisenfilm, was einer Belegung $\theta = 0,0625$ entspricht, bezogen auf reine Stickstoffbelegung. Zusammen mit den $8,5 \cdot 10^{14}$ Molekeln H₂/cm², die auf dem Film verblieben sind, ist eine Gesamtbelegung von $9 \cdot 10^{14}$ Molekeln/cm² vorhanden. Dies ist etwas mehr als bei reiner Stickstoffbelegung, jedoch weniger als bei reiner Wasserstoffbedeckung, was sich mit dem unterschiedlichen Platzbedarf der Stickstoff- und Wasserstoffmolekeln auf dem Eisenfilm erklären läßt.

Es ist jetzt noch das Desorptionsspektrum von Deuterium auf einem mit Stickstoff vorbelegten Eisenfilm (Abb. 33) zu diskutieren. Betrachtet man nur den Stickstoffpartialdruck, dann sieht man die Ähnlichkeit mit dem Desorptionsspektrum des Stickstoffs von einem reinen Eisenfilm bei einer Bedeckung $\theta = 0,06$ (Abb. 12). Es ist der Physisorptionszustand γ bei etwa 100 K stark ausgeprägt und der schwach chemisorbierte Adsorptionszustand β_1 bei etwa 200 K ist ebenfalls ausgebildet. Es fehlt der Chemisorptionszustand β_2 bei etwa 350 K, was jedoch zu erwarten ist, da beim reinen Stickstoffdesorptionsspektrum schon gezeigt wurde, daß diese Adsorptionsphase sich erst bei einer Belegung $\theta > 0,1$ ausbildet und geringe Verunreinigungen der Oberfläche mit Fremdatomen ihn ebenfalls verhindern.

Ab 270 K beginnt Deuterium zu desorbieren, es erreicht bei etwa 350 K sein Druckmaximum. Dieses Maximum ist relativ ausgedehnt, was sich, trotz der hohen Pumpgeschwindigkeit der Quecksilberdiffusionspumpen, in einem nur geringen Druckabfall über einen Temperaturbereich von etwa 100 K zeigt. Es liegt die Vermutung nahe, daß unter dem breiten Druckmaximum zwei Adsorptionszustände β_1 und β_2 verborgen sind, wie es das Desorptionsspektrum des reinen Wasserstoffs deutlich gezeigt hat.

Auch der Widerstandsverlauf, der sich aus einem ansteigenden und einem abfallenden Teil zusammensetzt, spricht für zwei Adsorptionszustände. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei der Adsorption von Wasserstoff auf sauberen Eisenoberflächen. Der Widerstandsanstieg zeigt die Ausbildung des fester gebundenen β_2 -Zustandes an und für den Widerstandsabfall ist die Umwandlung des β_2 -Zustandes in die β_1 -Phase bei zunehmender Wasserstoffbelegung verantwortlich. Es dürfte also, wie bei der reinen Wasserstoffadsorption eine induzierte Heterogenität der Filmoberfläche vorliegen.

Der Physisorptionszustand des Wasserstoffs bei 100 K bildet sich bei der Koadsorption nicht aus.

Der Widerstandsverlauf und das Desorptionsspektrum, das eine Addition der Desorptionsspektren der reinen Systeme darstellt, wenn man vom Wegfall des Physisorptionszustandes des Wasserstoffs und des Chemisorptionszustandes des Stickstoffs absieht, deuten darauf hin, daß keine wesentlichen gegenseitigen Beeinflussungen und Wechselwirkungen zwischen den beiden Adsorbaten stattfinden. Lediglich bei der Adsorption bedingt die stärkere Bindung zwischen Wasserstoff und Eisen eine teilweise Verdrängung des Stickstoffs, die jedoch nicht spezifisch erfolgt, wie die Ausbildung der Desorptionsmaxima des Stickstoffs zeigt.

Messungen der Austrittsarbeit, die bei der Koadsorption von Stickstoff und Wasserstoff an Eisen von Ponc und Knor (16) vorgenommen wurden, deuten ebenfalls auf keinerlei Wechselwirkungen zwischen den beiden Gasen im adsorbierten Zustand hin.

Ein weiteres Ziel der Stickstoff-Deuterium-Koadsorption ist es, mögliche Reaktionsprodukte identifizieren zu können. Nachdem bei der Stickstoff-Wasserstoff-Koadsorption kein Ammoniak gefunden wurde, ist die Masse 20, die bei der Desorption ab 270 K erscheint, Deuteromethan zuzuschreiben. Über seine Herkunft wurde bereits im Abschnitt 5.2. diskutiert.

Interessanterweise bildet sich kein ND und ND₂ der Massen 16 und 18, sondern lediglich NH und NH₂ der Massen 15 und 16. Dies zeigt, daß diese beiden Radikale im Massenfilter gebildet werden müssen, in dem zwar ein Wasserstoffuntergrund, jedoch noch kein Deuterium vom Film bei niedrigen Desorptionstemperaturen vorhanden ist. Während das erste Druckmaximum bei 130 K auf den hohen Stickstoffpartialdruck zurückzuführen ist, dürfte für das nochmalige kurze Ansteigen des Druckes bei 280 K der zunehmende H₂-Partialdruck verantwortlich sein.

7.2. Adsorption von Stickstoff auf mit Wasserstoff vorbelegten Eisenfilmen

7.2.1. Änderung des elektrischen Widerstandes / Meßergebnisse

Führt man eine Vollbelegung eines 88 Å dicken Eisenfilms mit Wasserstoff bei 77 K durch, dann erhält man die durch kleine Kreise bezeichneten Meßpunkte in Abb. 34. Die Widerstandskurve hat ein Maximum nach Zugabe von $5,5 \cdot 10^{14}$ Molekeln H₂/cm². Nach einem kurzen, flachen Abfall ändert sich der Widerstand bei einem Wasserstoffpartialdruck von $2,4 \cdot 10^{-4}$ Torr praktisch nicht mehr.

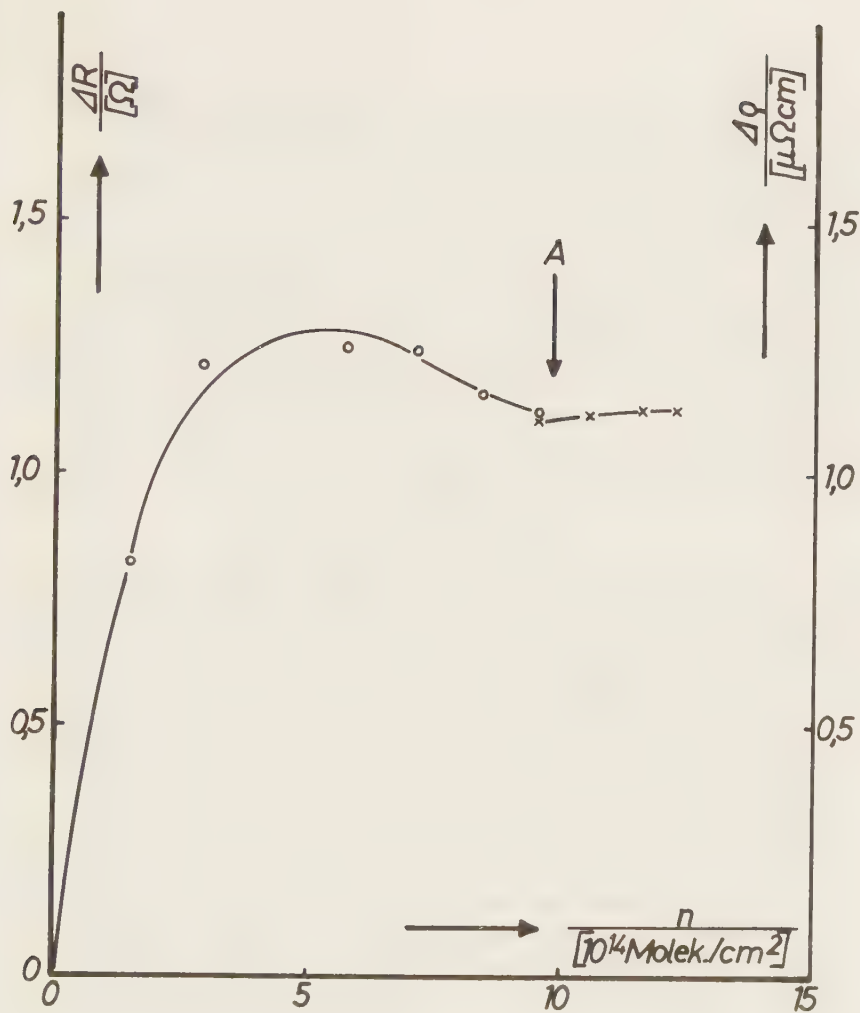


Abb. 34: Widerstandsänderung eines Eisenfilms bei der Vorbelegung mit Wasserstoff (o) und der anschließenden Belegung mit Stickstoff (x), Meßtemperatur 77 K, Temperungstemperatur 373 K, Schichtdicke 88 Å.

Die überstehende Gasphase wird etwa eine halbe Stunde lang abgepumpt, bis sich ein Druck von $1 \cdot 10^{-8}$ Torr über dem Film einstellt. In dieser Zeit ändert sich der Widerstand nur geringfügig, wie Abb. 34 zeigt.

Auf den mit Wasserstoff vorbelegten Eisenfilm werden drei Stickstoffzugaben gegeben, bis sich ein Stickstoffpartialdruck von $3 \cdot 10^{-4}$ Torr eingestellt hat und keine Widerstandsänderung mehr festzustellen war. Die Gesamtänderung des spezifischen Widerstandes durch die Stickstoffzugaben ist sehr gering und beträgt $0,02 \mu\Omega\text{cm}$. Durch Abpumpen der Stickstoffatmosphäre gelingt es fast den Ausgangswert des lediglich mit Wasserstoff vorbelegten Eisenfilms zu erreichen. Der Wert ist in Abb. 34 mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Abb. 35 zeigt die Widerstandsänderung eines Eisenfilms bei relativ kleinen, abwechselnd zugegebenen Wasserstoff- und Stickstoffmengen. Die Stellen, an denen Zugaben erfolgen, sind in der Zeichnung jeweils mit Pfeilen und Nummern markiert. Während anfänglich die Wasserstoff- und selbst die Stickstoffzugaben relativ große Widerstandsänderungen bewirken, ist das vor allem nach den N_2 -Zugaben bei fortgeschrittener Belegung nicht mehr der Fall. Sämtliche Zugaben werden vom Film praktisch vollkommen adsorbiert. Die Gesamtmenge an zugegebenem Gas beträgt $5,75 \cdot 10^{14}$ Molekeln/ cm^2 und man befindet sich noch im ansteigenden Ast der Widerstandskurve des Wasserstoffs. Die Widerstandsänderungen nach den beiden ersten Wasserstoffzugaben und der ersten Stickstoffzugabe konnten wegen einer plötzlich auftretenden Störung in der Widerstandsmessung nicht aufgenommen werden.

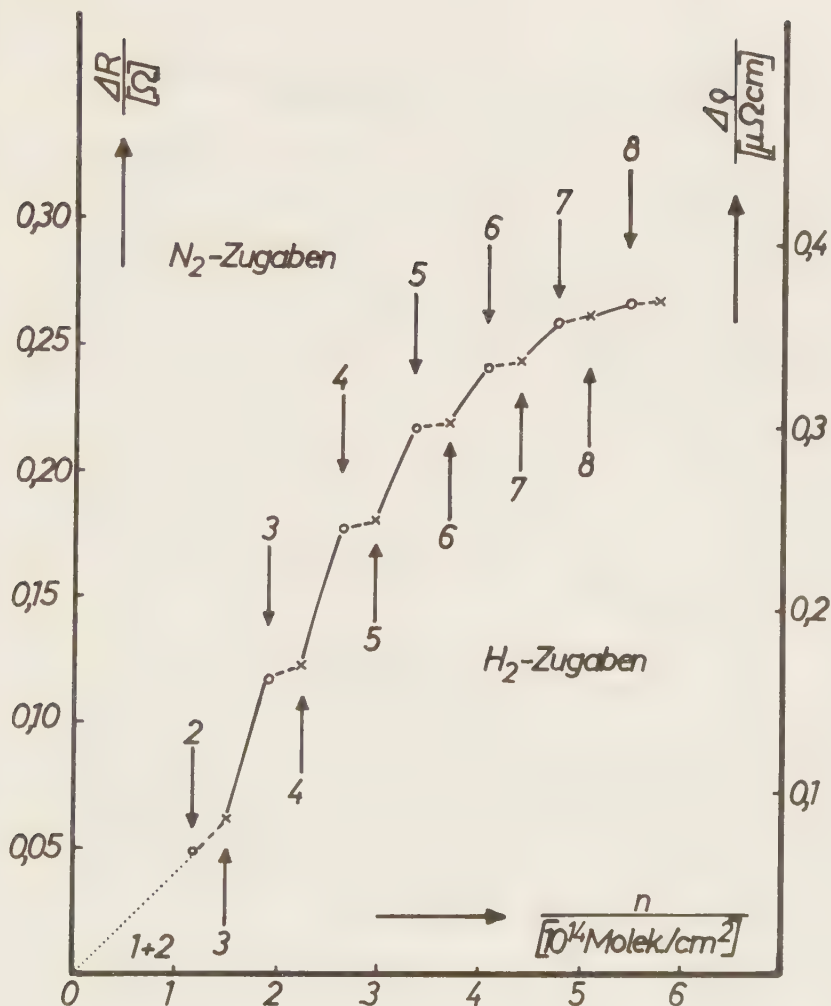


Abb. 35: Widerstandsänderung eines Eisenfilms bei der alternierenden Belegung mit Wasserstoff (x) und Stickstoff (o), Meßtemperatur 77 K, Temperungstemperatur 373 K, Schichtdicke 121 Å.

7.2.2. Austauschversuche von Wasserstoff durch Stickstoff auf Eisenfilmen bei 77 K / Meßergebnisse

Betrachtet man den Partialdruck der Gasphase beim Belegen eines 88 Å dicken Eisenfilms mit Wasserstoff, so ergibt sich aus Abb. 36, daß nach sechs Wasserstoffzugaben, entsprechend einer Menge von $8,5 \cdot 10^{14}$ Molekeln H_2/cm^2 erstmalig ein meßbarer Partialdruck über dem Film steht. Weitere Gaszugaben erhöhen lediglich den Wasserstoffpartialdruck bis $2,4 \cdot 10^{-4}$ Torr. Nach dem Abpumpen der Gasphase verbleibt auf dem Film die mit einem waagrechten Pfeil gekennzeichnete Menge Wasserstoff von $8,5 \cdot 10^{14}$ Molekeln H_2/cm^2 .

Die anschließend durchgeführte Stickstoffbelegung zeigt zweierlei:

- es werden maximal $2 \cdot 10^{14}$ Molekeln N_2/cm^2 adsorbiert und
- der adsorbierte Stickstoff vermag keinen Wasserstoff vom Eisenfilm zu verdrängen.

Die insgesamt zugegebene Stickstoffmenge von $5,3 \cdot 10^{14}$ Molekeln/ cm^2 erhöht den Partialdruck auf $3 \cdot 10^{-4}$ Torr und kann fast vollkommen wiederabgepumpt werden, so daß auf dem Film lediglich etwa $0,3 \cdot 10^{14}$ Molekeln N_2/cm^2 zurückbleiben. Der mit einem waagrechten Pfeil in Abb. 36 gekennzeichnete Bereich gibt die insgesamt zugegebene Stickstoffmenge an.

Mit alternierenden Wasserstoff- und Stickstoffzugaben soll geprüft werden, wieviel Stickstoffmoleküle neben Wasserstoffmolekülen von der Filmoberfläche adsorbiert werden können, ohne verdrängt zu werden. Zu diesem Zweck werden die Gaszugaben relativ klein gehalten, etwa $4 \cdot 10^{13}$ Molekeln/ cm^2 und Zugabe, um das Auftreten einer Gasphase rechtzeitig erkennen zu können.



Abb. 36: In der Gasphase vorhandene Wasserstoff- und Stickstoffmenge in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge dieser Gase, Meßtemperatur 77 K, Temperaturtemperatur 373 K, Schichtdicke 88 Å.

Die Ordinate in Abb. 37 zeigt die Stickstoffmenge in der Gasphase an. Die Wasserstoffzugaben sind als Kreuzchen, die Stickstoffzugaben als kleine Kreise ersichtlich. Während nach den ersten sechs Stickstoffzugaben ein unbeträchtlicher Partialdruck vorhanden ist, der zudem deutlich mit der Zeit abnimmt, wie die zum Zeitpunkt der Wasserstoffzugaben gemessenen Stickstoffpartialdrucke zeigen, steigt nach der siebten und achten Stickstoffzugabe die Menge in der Gasphase steil an. Die letzte Wasserstoffdosis verdrängt auch schon Stickstoff von der Eisenoberfläche.

Während sämtlicher Wasserstoffzugaben tritt in der Gasphase kein meßbarer Wasserstoffpartialdruck auf. Wie aus Abb. 37 zu entnehmen ist, finden etwa $2 \cdot 10^{14}$ Molekeln N_2/cm^2 neben $2,4 \cdot 10^{14}$ Molekeln H_2/cm^2 auf einer Eisenoberfläche Platz, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen, zu verdrängen oder auszutauschen. Diese Gasmenge entspricht etwa einer halb molekularen Bedeckung der Metalloberfläche.

7.2.3. Desorptionsspektren im System Eisen / Wasserstoff, Stickstoff / Meßergebnisse

Nachdem der 88 Å dicke Eisenfilm mit $8,5 \cdot 10^{14}$ Molekeln H_2/cm^2 und etwa $0,3 \cdot 10^{14}$ Molekeln N_2/cm^2 belegt wurde, wird eine thermische Desorption von 77 bis 480 K durchgeführt.

Abb. 38 zeigt, daß sich, wie schon bei früheren Versuchen, ein Physisorptionszustand γ des Stickstoffs ausbildet. Der anschließende Druckabfall von $8 \cdot 10^{-4}$ auf $1,8 \cdot 10^{-6}$ Torr in einem Temperaturintervall von 100 bis 270 K läßt allerdings keine Schulter erkennen, die auf einen schwach chemisorbierten Adsorptionszustand des Stickstoffs am Eisen hindeutet, wie es aus der vorhergehenden Koadsorption mit umgekehrter Adsorptionsreihenfolge be-

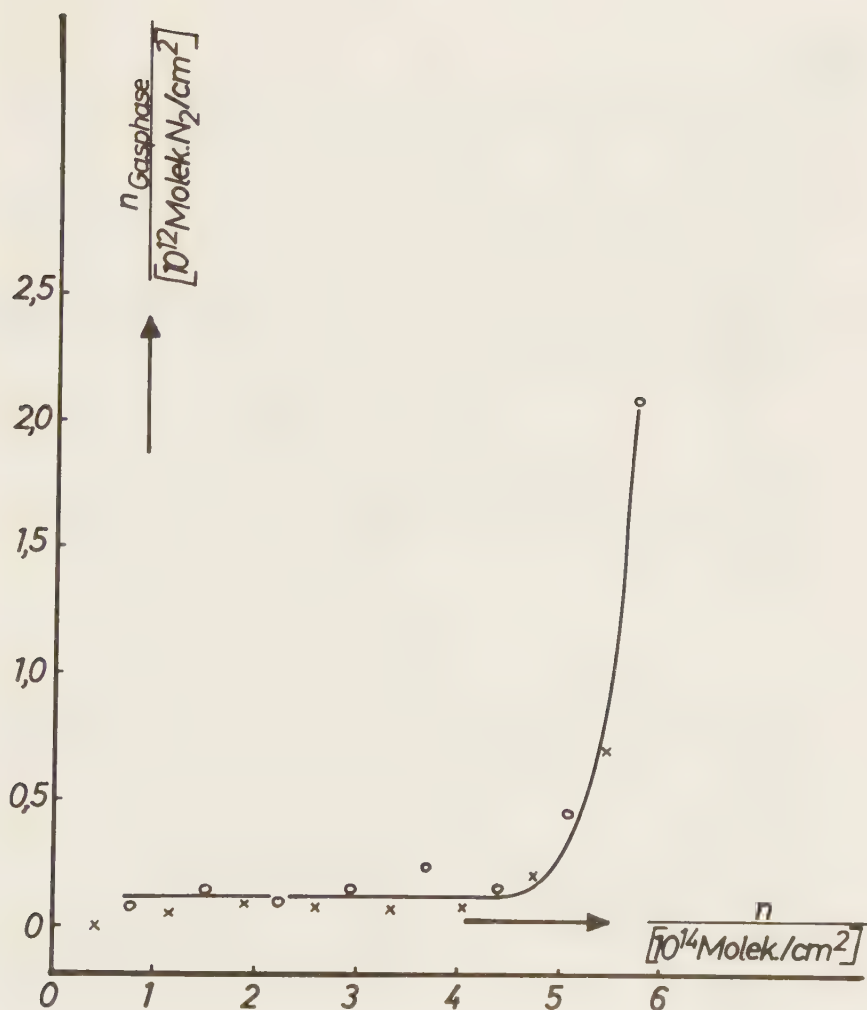


Abb. 37: In der Gasphase vorhandene Stickstoffmenge in Abhängigkeit von alternierenden Wasserstoff (x)- und Stickstoffzugaben (o), Meßtemperatur 77 K, Temperungstemperatur 373 K, Schichtdicke 121 Å.

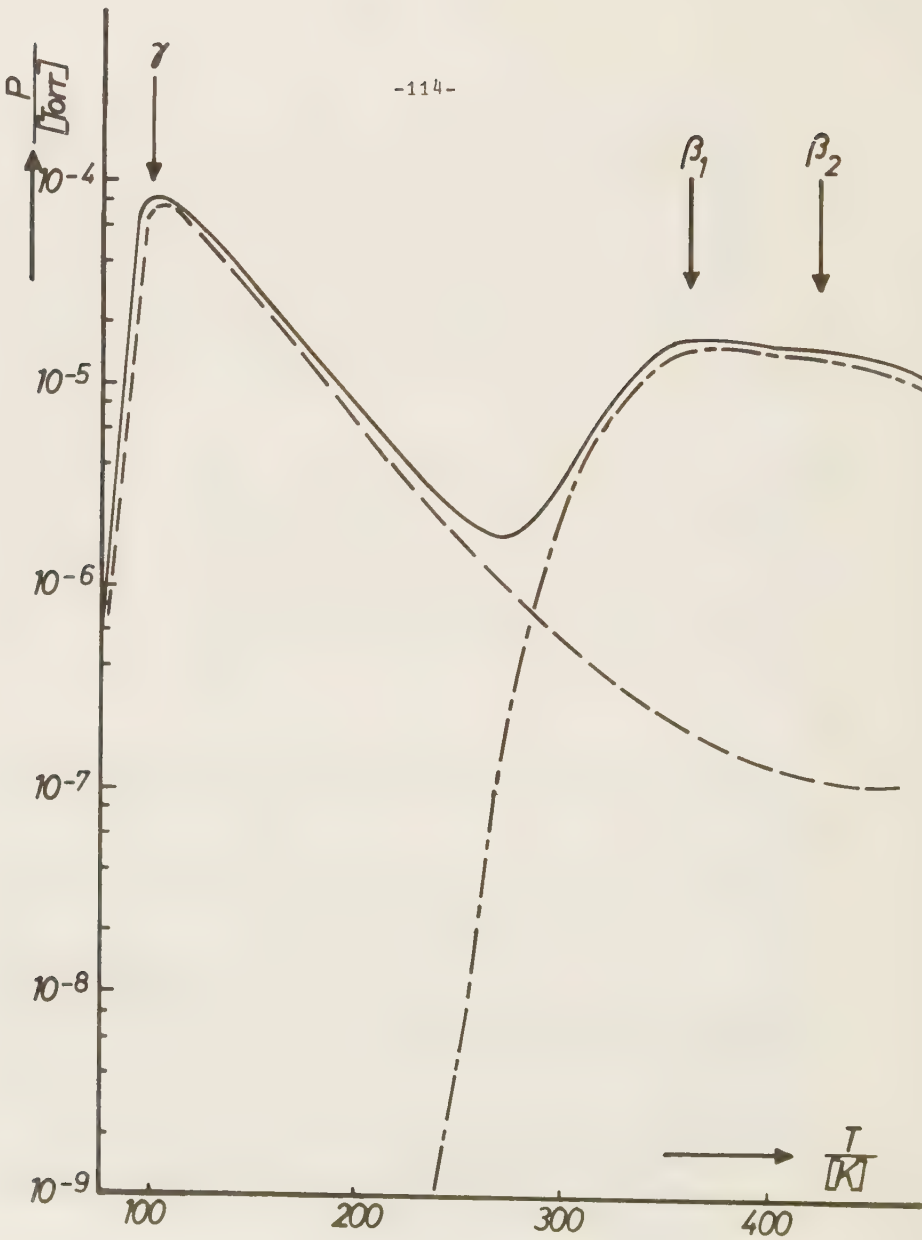


Abb. 38: Desorptionsspektrum eines 88 Å dicken Eisenfilms nach Vollbelegung mit Wasserstoff und anschließender Belegung mit Stickstoff.

kannt ist. Bei höheren Temperaturen ist kein weiterer Adsorptionszustand des Stickstoffs mehr zu erkennen.

Verfolgt man den Wasserstoffpartialdruck, dann sieht man einen steilen Anstieg ab 240 K. Das Druckmaximum wird bei 350 K erreicht. Bei diesem Desorptionsspektrum teilt sich das langgezogene Desorptionsmaximum des Wasserstoffs auch wieder deutlich in zwei, verschiedenen Chemisorptionszuständen zuzuschreibende Bereiche auf. Der β_1 -Zustand ist bei 350 K zu suchen und das Maximum des β_2 -Zustandes liegt bei 430 K. Ab 450 K fällt der Wasserstoffpartialdruck erkennbar ab.

Die Partialdruckkurven der Pseudoreaktionsprodukte NH und NH_2 sind in diese Darstellung nicht mit aufgenommen worden, da sie sich nicht von denen in Abb. 33 unterscheiden.

7.2.4. Diskussion der Meßergebnisse

Vergleicht man die Aufnahmekapazität an Wasserstoff des 88 Å dicken Eisenfilms in Abb. 34 und 36 mit der des 262 Å dicken Films in Abb. 19, so fällt auf, daß der dünnere Film 9,5 bzw. nach dem Abpumpen $8,5 \cdot 10^{14}$ Molekeln H_2/cm^2 adsorbiert, während der dickere Film etwa $13 \cdot 10^{14}$ Molekeln H_2/cm^2 aufnehmen kann. Da bei gleichen Temperungs- und Meßtemperaturen gearbeitet wurde, ist die geringere Aufnahmekapazität offensichtlich auf die kleinere Schichtdicke zurückzuführen, ein Zusammenhang, der auch bei anderen Adsorptionssystemen, z.B. Ni/H_2 (78) oder Ni/CO (88), beobachtet wird.

Als Konsequenz der im Vergleich zum Stickstoff hohen Aktivierungsenergie für die Desorption des Wasserstoffs und des geringen Anteils des reversibel gebundenen Wasserstoffs ergibt sich, daß nur $3 \cdot 10^{13}$ Molekeln N_2/cm^2 auf dem Eisenfilm

adsorbiert werden und kein Wasserstoff von Stickstoff ausgetauscht wird (Abb. 36). Wenn man annimmt, daß der Wasserstoff eine fast geschlossene Monoschicht auf dem Eisen bildet, dann kann die Mehrzahl der $2,8 \cdot 10^{14}$ Molekeln N_2/cm^2 in Abb. 34 nur in zweiter Schicht auf dem Wasserstoff adsorbiert werden.

Die geringe Widerstandsänderung und die leichte Abpumpbarkeit des Stickstoffs deuten darauf hin, daß sich keine Wechselwirkungen zwischen dem adsorbierten Wasserstoff und dem zugegebenen Stickstoff ausbilden.

Das Desorptionsspektrum in Abb. 38 zeigt, daß die Kurve des Stickstoffpartialdrucks nur ein Druckmaximum bei etwa 100 K aufweist, nämlich das des physisorbierten γ -Zustandes. Die β_1 -Adsorptionsphase des Stickstoffs wird entweder nicht mehr ausgebildet oder ist nur so schwach vorhanden, daß sie im Druckabfall des mächtigen γ -Zustandes untergeht. Man sollte annehmen, daß die Ausbildung des stärker gebundenen schwach chemisorbierten β_1 -Zustandes gegenüber dem physisorbierten γ -Zustand energetisch günstiger ist und deshalb bevorzugt wird. Da bereits 95 % der Eisenoberfläche mit Wasserstoffatomen belegt ist und bei 77 K sicher keine Mobilität der Adsorptionsphase vorliegt, sind die Stickstoffmoleküle gezwungen, Eisenflächen zu bedecken, die nur eine sehr schwache Adsorptionsbindung zulassen. Wie in Abschnitt 4.2.1. gezeigt wurde, ist für die Stickstoffadsorption eine Flächenspezifität anzunehmen. Sind die von der β_1 -Stickstoffadsorptionsphase bevorzugten Flächen nun schon von Wasserstoffatomen belegt, dann erklärt sich zwanglos, weshalb nur die γ -Physisorptionsphase als einzige ein Druckmaximum des Stickstoffs hervorrufen kann.

Trotz der hohen Wasserstoffbelegung $\theta = 0,95$ ist der Physisorptionzustand γ des Wasserstoffs bei etwa 90 K nicht nachzuweisen. Dies deckt sich mit den Messungen der reinen Wasserstoffdesorption, wo der γ -Zustand lediglich bei Bedeckungen $\theta = 1$ und darüber als Druckpeak im 10^{-8} Torr-Bereich auftrat.

Ansonsten bleibt das Desorptionsspektrum des Wasserstoffs unbeeinflusst von der Stickstoffadsorption. Wie beim Desorptionsspektrum des reinen Wasserstoffs vom Eisen bilden sich zwei Druckmaxima bei 365 K und 425 K aus. Während der Zustand β_2 mit der größeren Aktivierungsenergie für die Desorption als selbständige Adsorptionsphase betrachtet werden muß, bildet sich der β_1 -Zustand wahrscheinlich wiederum auf Grund einer induzierten Heterogenität der Oberfläche.

Neben der Vollbelegung wurde ein Versuch an einem 121 Å dicken Eisenfilm durchgeführt, der Aufschluß geben sollte, wieviel Stickstoffmolekeln neben Wasserstoffmolekeln auf der Filmoberfläche existieren können, ohne daß eine Verdrängung oder ein Austausch erfolgt. Die alternierenden Wasserstoff- und Stickstoffzugaben sind etwa halb so groß, wie bei den Versuchen, wo Vollbelegungen durchgeführt wurden.

Abb. 35 zeigt, daß so lange Widerstandsänderungen nach Stickstoffzugaben beobachtet werden können, wie Stickstoff vom Film adsorbiert wird (Abb. 37). Nach den letzten Wasserstoffzugaben werden die Widerstandsänderungen zunehmend kleiner, da man sich offensichtlich dem Maximum der Widerstandskurve des Wasserstoffs nähert.

Die Messung des Stickstoffpartialdrucks in der Gasphase nach jeder Wasserstoffzugabe zeigt (Abb. 37), daß er im Vergleich zu dem nach der Stickstoffzugabe auf etwa die Hälfte abgesunken ist. Dagegen kann schon unmittelbar nach der Wasserstoffzugabe kein Wasserstoff in der Gasphase nachgewiesen werden. Das langsamere Absinken des Stickstoffpartialdrucks kann zwei Gründe haben. Entweder ist die Stickstoffadsorption langsamer als die Wasserstoffadsorption, oder, was wahrscheinlicher ist, der Stickstoffadsorption am Eisen überlagert sich die am Glas (vgl. 6.2.) und zeitbestimmend ist die Gleichgewichtseinstellung zwischen diesen beiden Systemen.

Nach der siebten Wasserstoffzugabe ist erstmalig ein geringes Ansteigen des Stickstoffdruckes in der Gasphase zu verzeichnen. Daraus kann man entnehmen, daß erstmals Stickstoff von Wasserstoff ausgetauscht wird. Bei der folgenden siebten Stickstoffzugabe nimmt die Menge in der Gasphase auf $4,5 \cdot 10^{11}$ Molekeln N_2/cm^2 zu. Der Film adsorbiert nur noch einen Teil der angebotenen N_2 -Menge. Auf dem Film sind bis zu diesem Moment $1,9 \cdot 10^{14}$ Molekeln N_2/cm^2 und $2,4 \cdot 10^{14}$ Molekeln H_2/cm^2 adsorbiert. Man erkennt, daß die Summe von $4,3 \cdot 10^{14}$ Molekeln/ cm^2 ziemlich genau einer halben Monoschicht entspricht.

Wegen der bei 77 K fehlenden Mobilität der Wasserstoffadsorptionsphase kann man eine statistische Verteilung von Paaren von Adatomen und Molekeln annehmen, die jeweils auf benachbarten Adsorptionsplätzen sitzen. Bis zur Halbbelegung ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein aus der Gasphase kommendes Wasserstoffmolekül auf ein adsorbiertes Stickstoffmolekül stößt und es substituiert, verhältnismäßig gering. Ist jedoch jeder zweite Adsorptionsplatz besetzt, trifft dies nicht mehr zu und es beginnen sich allmählich die Zusammenstöße zwischen Wasserstoffatomen und Stickstoffmolekeln zu häufen, was sich in einem zunehmenden Austausch und dem Auftreten eines Stickstoffpartialdrucks äußert.

Das aus der alternierenden Belegung resultierende Desorptionsspektrum, unterscheidet sich außer dem Wegfall des Chemisorptionszustandes β_2 des Stickstoffs in nichts der Addition der Desorptionsspektren der reinen adsorbierten Gase: Man erhält einen γ -Physisorptionszustand bei 100 K und einen schwachen β_1 -Chemisorptionszustand des Stickstoffs bei 200 K und entsprechend einer Belegung $\theta = 0,25$ eine halbaufgefüllte β_2 -Adsorptionsphase des Wasserstoffs bei 450 K wie in Kurve 1 in Abb. 23.

8. Zusammenfassung

An Eisenfilmen, die bei 77 K unter Ultrahochvakuumbedingungen aufgedampft werden, wird die Adsorption und Koadsorption von Stickstoff, Wasserstoff und Deuterium bei 77 K untersucht.

Die bei der Belegung auftretenden Widerstandsänderungen der Eisenfilme werden registriert und die bei der Koadsorption stattfindenden Austauschreaktionen werden durch Analyse der Gasphase massenspektrometrisch ermittelt.

Weiterhin werden thermische Desorptionsspektren der untersuchten Adsorptionssysteme aufgenommen und die desorbierenden Gase kontinuierlich mit einem Quadrupol-Massenfilter analysiert.

Das Desorptionsspektrum des Stickstoffs am Eisen zeigt drei verschiedene Adsorptionszustände: einen physisorbierten Zustand γ bei 100 K, einen schwach chemisorbierten Zustand β_1 bei 200 K und einen stärker gebundenen Zustand β_2 bei 360 K. Da eine Abhängigkeit zwischen der Höhe der Desorptionsspeaks und der Temperaturtemperatur der Eisenfilme besteht, wird eine Flächenspezifität der einzelnen Adsorptionsphasen angenommen.

Die Adsorption eines Stickstoffisotopengemisches $^{14}\text{N} / ^{15}\text{N}$ soll Aufschluß geben, ob eine dissoziative Adsorption des Stickstoffs am Eisen vorliegt. Die Auswertung der Massenspektren bei der Desorption ergibt jedoch eine molekulare Adsorption für alle drei Adsorptionszustände.

Die Widerstandsänderungen bei der Stickstoff- und Wasserstoffbelegung werden unter dem Aspekt der Streuung der Leitungselektronen an adsorbierten Fremdmolekeln nach Wißmann (41,42) betrachtet, und das Widerstandsverhalten der beiden Adsorptionssysteme wird mit dem von Eisenlegierungen verglichen.

Die massenspektrometrische Analyse des Desorptionsspektrums des Wasserstoffs zeigt, daß von den sechs gefundenen Druckpeaks lediglich drei dem Wasserstoff zugeschrieben werden können, nämlich ein Physisorptionszustand γ bei 90 K und zwei Chemisorptionszustände β_1 und β_2 bei 360 und 440 K. Die anderen Druckpeaks werden durch desorbierende Verunreinigungen vorgetäuscht.

Auf Grund der Desorptionsspektren des Wasserstoffs bei verschiedenen Belegungen, des Widerstandsverlaufes und des Ganges der Adsorptionswärme wird für die Ausbildung der β_1 -Adsorptionsphase eine induzierte Heterogenität durch Atome des β_2 -Zustandes verantwortlich gemacht.

Adsorptionsversuche von Stickstoff und Wasserstoff auf Duranglas sollen den Einfluß von Ionisationsmanometer und Massenfilter auf die Entstehung von verschiedenen Reaktionsprodukten aufzeigen. Es kann nachgewiesen werden, daß an den Glühkathoden die Teilchen NH und NH_2 gebildet werden und Wasserstoffmoleküle nicht in der Lage sind, Stickstoffmoleküle vom Glas zu verdrängen.

Die Untersuchungen der Koadsorption von Stickstoff und Wasserstoff bzw. Deuterium zeigen, daß es möglich ist, präadsorbierten Stickstoff fast vollkommen gegen Wasserstoff bei 77 K auszutauschen. Die Bilanz der Verdrängungsversuche und das Widerstandsverhalten nach jeder Gaszugabe führen zu dem Schluß, daß zwei Wasserstoffmoleküle ein Stickstoffmolekül substituieren und ein Zwei-Stufen-Mechanismus zu Grunde liegt, bei dem die Wasserstoffadsorption der schnelle, die Stickstoffdesorption der langsame Schritt ist.

Die Desorptions- und Massenspektren deuten darauf hin, daß, wenn überhaupt, nur sehr geringe Wechselwirkungen zwischen den beiden Adsorbaten bestehen. Es bilden sich die beiden Adsorptionszustände des Stickstoffs mit der niedrigen und des Wasserstoffs

mit der hohen Aktivierungsenergie der Desorption aus.

Eine Verdrängung des präadsorbierten Wasserstoffs durch Stickstoff gelingt nicht. Es ist zwar eine teilweise Bedeckung der Wasserstoffatome in zweiter Schicht möglich, jedoch bilden sich keine Adsorptionskomplexe, wie die leichte Abpumpbarkeit des Stickstoffs zeigt.

Die Betrachtung der Flächenspezifität der Stickstoffadsorption läßt verstehen, weshalb sich bei der Desorption nur der Physisorptionszustand γ des Stickstoffs und die beiden Chemisorptionszustände β_1 und β_2 des Wasserstoffs ausbilden.

Als Reaktionsprodukte können NH , NH_2 und Methan nachgewiesen werden. Während NH und NH_2 nicht auf dem Eisenfilm gebildet wird, kann die Entstehung von Methan darauf nicht ausgeschlossen werden.

Lebenslauf

- 25.8.1943: geboren in Fürth als Sohn des Galvaniseur-
meisters Ernst Borgmann und seiner Ehefrau
Betti, geb. Mitländer
- 1949 - 1954: Besuch der Volksschule in Fürth
- 1954 - 1963: Besuch der Oberrealschule Fürth (jetziges
Hardenberg-Gymnasium)
- Juni 1963: Reifeprüfung
- Okt. 1963-
März 1965: Wehrdienst
- Mai 1965: Immatrikulation an der Universität Erlangen-
Nürnberg für das Fach Chemie
- Juli 1967: Vordiplomprüfung
- Juni 1969: Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
- Juli 1969-
Juni 1970: Diplomarbeit im Institut für Physikalische
Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler
- Juli 1970: Beginn der Arbeiten zu der vorliegenden Disser-
tation im Institut für Physikalische Chemie II
unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler
- ab Juli 1971: Verwalter einer wissenschaftlichen Assisten-
tenstelle

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel.22990